



Universidad  
Carlos III de Madrid

# **TESIS DOCTORAL**

## **Nuevos Materiales Nanocompuestos con Propiedades Eléctricas Especiales y Desarrollo de Nuevos Métodos de Caracterización: Nanopiezodeformación**

Autor:

**Freddy Ariel Sánchez Ruiz**

Director:

**Francisco Javier González Benito**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, septiembre de 2015

## **TESIS DOCTORAL**

### **Nuevos Materiales Nanocompuestos con Propiedades Eléctricas Especiales y Desarrollo de Nuevos Métodos de Caracterización: Nanopiezodeformación**

**Autor: Freddy Ariel Sánchez Ruiz**

**Director: Francisco Javier González Benito**

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Dr. Gustavo González Gaitano  
Universidad de Navarra

Vocal: Dr. Juan Manuel Martínez Tarifa  
Univ. Carlos III de Madrid, España

Secretaria: Dra. Arantxa Eceiza  
Universidad del País Vasco

Calificación:

Leganés, a 25 de septiembre de 2015

## **Agradecimientos**

Deseo agradecer a la Agencia de Cooperación Española para el Desarrollo (AECID), por haberme concedido la beca la cual ha permitido la realización de esta Tesis Doctoral.

De igual manera quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN-Managua) por la confianza y el apoyo que me ha brindado, en especial a la Rectora Ramona Rodríguez, al Vice-rector académico Hugo Gutiérrez y al decano de la Facultad de Ciencias Marlon Díaz.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Francisco Javier González Benito. Lo mejor que me pudo haber pasado durante este tiempo fue tener como tutor a Javier González Benito primeramente por sus valores personales, por su entrega en el trabajo, por su profesionalidad y porque siempre estuvo pendiente de mi bien estar. Muchas gracias de todo corazón Javier por todo tu apoyo, por tus consejos, porque además de ser mi director de tesis has sido como un padre para mí y he aprendido mucho de ti. Así como también le agradezco de una manera muy especial a los compañeros del grupo de materiales compuestos polímeros e interfaces en especial a Javier, Dania, Marta, Gustavo, Edwin, Jorge y Estela.

De igual forma quiero agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III De Madrid y al Instituto Tecnológico de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba por haberme facilitado sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo de investigación.

A todas las personas de la Universidad Carlos III De Madrid que han contribuido de alguna forma a la realización de este trabajo: Javier, Dania, Cristina, Juan Manuel, Silvia Gallart

Un agradecimiento muy especial a mis padres, mi abuela, mi bisabuela, mis tíos Leyla y Santiago y sus espos@s Juan Carlos y Rosita, mi hermano Jelser, a don Armando y doña Martiza, especialmente a mi esposa Keren por su Amor y apoyo incondicional en todo momento, a todos mis amigos y en especial a: Javier González, Dania Olmos, Hugo Gutiérrez, Marlon Díaz, Ernesto Cuadra, Gloria, Sandra Álvarez, Edwin Segura, Carol Paredes, Marta Redondo, Jorge, Vera, Maycoll, a mis compis latinas y españolas Cintia, Cristina, Mariu, Amaia, Belén, Gleydis, Karina y Carmen.

A las personas que más amo: mi esposa Keren, mi hijo, mis padres Gladys y Lorenzo, mis abuelas Bertha y Leonarda, mis dos tios Leyla y Santiago y mi hermano Jelser.



# ÍNDICE

## **CAPÍTULO I. Introducción y Objetivos**

### **I.1. INTRODUCCIÓN**

### **I.2. OBJETIVOS**

## **CAPÍTULO II. Efecto de la presencia de partículas submicrométricas de Titanato de Bario sobre la Estructura, Morfología y Proceso de cristalización del Polifluoruro de Vinilideno**

### **II.1. INTRODUCCIÓN**

### **II.2. PARTE EXPERIMENTAL**

#### *II.2.1. Materiales*

#### *II.2.2 Preparación de las muestras*

#### *II.2.3 Técnicas*

#### *II.2.4 Consideraciones analíticas*

### **II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **II.4. CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO III. Propiedades Térmicas y Mecánicas de materiales compuestos basados en Poli fluoruro de Vinilideno (PVDF) relleno de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y Nanotubos de Carbono de pared múltiple (CNT)**

### **III.1. INTRODUCCIÓN**

### **III.2. PARTE EXPERIMENTAL**

#### *III.2.1 Materiales*

#### *III.2.2. Preparación de las muestras*

#### *III.2.3. Técnicas*

### **III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **III.4. CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO IV. Seguimiento por Fluorescencia de la piezorespuesta de materiales compuestos basados en PVDF relleno con partículas de BaTiO<sub>3</sub> y Nanotubos de Carbono**

### **IV.1. INTRODUCCIÓN**

### **IV.2 PARTE EXPERIMENTAL**

#### *IV.2.1. Materiales*

#### *IV.2.2. Preparación de las muestras*

#### *IV.2.3. Técnicas*

### **IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **IV.4 CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO V. Propiedades Dieléctricas y Piezoeléctricas de materiales compuestos ternarios de Poli(fluoruro de Vinilideno), Titanato de Bario y Nanotubos de Carbono (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT)**

### **V.1. INTRODUCCIÓN**

### **V.2. PARTE EXPERIMENTAL**

#### *V.2.1. Materiales*

#### *V.2.2. Preparación de las muestras*

#### *V.2.3 Técnicas*

### **V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **V.4. CONCLUSIONES**

## ÍNDICE

### **CAPÍTULO VI. Análisis morfológico por microscopia de fuerza atómica (AFM) de polifluoruro de vinilideno (PVDF) bajo la influencia de nanopartículas de Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y Nanotubos de Carbono (CNT)**

#### **VI.1. INTRODUCCIÓN**

#### **VI.2. PARTE EXPERIMENTAL**

##### *VI.2.1. Materiales*

##### *VI.2.2. Preparación de las muestras*

##### *VI.2.3. Técnicas de análisis y caracterización*

#### **VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **VI.4. CONCLUSIONES**

## RESUMEN

En este trabajo se han diseñado, preparado y caracterizado nuevos materiales nanocompuestos con propiedades dieléctricas especiales. Materiales de alta constante dieléctrica con bajas pérdidas dieléctricas y piezoeléctricas. Para ello, se prepararon materiales nanocompuestos con dispersión óptima de nanopartículas mediante la utilización de molienda de Bolas de Alta Energía (HEBM). Los resultados obtenidos de una caracterización químico-física apropiada tanto del material en su conjunto como a escala interfacial se correlacionaron con las propiedades finales de los materiales (termo-mecánicas, eléctricas) para poder entender la influencia de la presencia de nanopartículas interfase en las prestaciones de estos materiales nanocompuestos. En particular los materiales seleccionados para realizar estos estudios son: polifluoruro de vinilideno, partículas submicrométricas de titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$ , y nanotubos de carbono de pared múltiple, CNT. Con ellos se prepararon sistemas ternarios de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ /CNT de diferente composición.

Se tuvieron en cuenta diferentes composiciones para los materiales compuestos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  que en tanto por ciento en peso fueron de 0%, 1%, 5% y 10% respectivamente. Se estudió la estructura y la morfología de los materiales preparados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) respectivamente. Por otro lado, se estudiaron transiciones térmicas de los materiales realizando seguimientos de los procesos de fusión y cristalización llevando a cabo experimentos dinámicos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el proceso de cristalización se consideraron dos variables: i) la velocidad de enfriamiento y ii) la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ . Además se llevó a cabo un análisis cinético profundo del proceso de cristalización del PVDF con el fin de comprender el mecanismo principal por el cual se obtienen unas morfologías concretas. Se pudo observar que la velocidad de enfriamiento y el contenido de  $\text{BaTiO}_3$  no producían variaciones importantes en la estructura cristalina y la morfología del PVDF, sin embargo, la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  parece favorecer una nucleación atérmica, lo que lleva a una mayor fracción de cristales en tiempos más cortos.

## RESUMEN

Por otra parte se prepararon materiales compuestos basados en una matriz de Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) rellena de partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$  y nanotubos de carbono de pared múltiple (CNT) con dispersión uniforme. Se estudió la estructura y la morfología de estos materiales en función de la composición para correlacionarlas después con las propiedades térmicas y mecánicas. Se utilizó molienda mecánica de bolas de alta energía (HEBM) en condiciones criogénicas y posteriormente prensado en caliente para obtener películas delgadas con dispersión uniforme de las nanopartículas en el interior del PVDF

La presencia de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  y/o CNT no modifica el mecanismo de termogradación del PVDF. Sin embargo, el  $\text{BaTiO}_3$  parece inhibir la volatilidad de los productos descompuestos a partir de la termodescomposición dificultando así la descomposición del PVDF. La presencia de los CNT favoreció la termodegradación del PVDF probablemente debido a la mejora en la transmisión de calor por un incremento en la conductividad térmica. Las variaciones en las transiciones térmicas del PVDF eran más dependientes de las condiciones de procesamiento. Las mejoras en las propiedades mecánicas del PVDF se atribuyeron a un efecto de refuerzo de los rellenos. Este efecto, sólo ocurrió por debajo de la fracción de percolación de los CNT, señalando que los nanotubos de carbono refuerzan a través de una transferencia de carga óptima de la matriz del PVDF a los nanorellenos.

Se utilizó espectroscopia de fluorescencia de estado estacionario con el fin de estudiar las variaciones de la dinámica molecular del polifluoruro de vinilideno bajo la influencia de nanorellenos. La novedad introducida con este tipo de estudios es que por primera vez el efecto simultáneo ejercido por un campo eléctrico también se monitorizó. En este estudio materiales compuestos basados en PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ /CNT con diferentes composiciones y una concentración constante de dansilcadaverina (sonda Fluorescente) se prepararon por evaporación del disolvente (dimetilformamida) y posterior prensado en caliente. La dinámica molecular del polímero se estudio a partir del seguimiento de la respuesta fluorescente del DNS dispersada en el polímero en función de la temperatura. Al mismo tiempo las películas delgadas fueron sometidas a un campo eléctrico generado entre dos

## RESUMEN

electrodos transparentes de óxido de indio dopado con estaño (ITO) por la aplicación de 60 Voltios de un proveedor de energía. De hecho se realizaron dos tipos de experimentos con y sin aplicación de voltaje eléctrico (0Voltios y 60Voltios). Cuando no hay campo eléctrico dos fenómenos se pueden observar cuando la temperatura aumenta: i) la intensidad de fluorescencia disminuye y ii) la banda de emisión se desplaza al rojo. La primera observación se interpreta en términos de un aumento en el número de procesos no radiativos. La segunda observación se interpreta considerando un aumento en la población de los niveles vibracionales más altos en energía del estado electrónico fundamental de la dansilcadaverina. Por otro lado, cuando se aplica voltaje hay un ligero desplazamiento de los espectros al rojo lo cual puede estar asociado con incremento en la polaridad del PVDF debido a la orientación de dipolos. Por último se llevo a cabo la correlación 2D de la espectroscopia de fluorescencia para estudiar la influencia de la presencia de las nanocargas. Todos los mapas 2D fueron similares indicando que la presencia de BaTiO<sub>3</sub> o CNT no altera el efecto producido por la temperatura. Sin embargo, se observo algo diferente cuando se aplica un campo eléctrico. En ese caso, los mapas 2D se estrechan y se desplazan hacia longitudes de onda mayores. Este resultado podría ser indicativo de una mayor homogeneidad en relación a los entornos de la especie emisora con más polaridad tal y como se concluyó al discutir los espectros de fluorescencia monodimensionales. La aplicación de un campo eléctrico puede dar lugar a orientación de dipolos del PVDF dando lugar a un más efectivo acoplamiento dipolar.

También se estudiaron propiedades dieléctricas y Piezoeléctricas de materiales compuestos ternarios de Poli(fluoruro de Vinilideno), Titanato de Bario y Nanotubos de Carbono (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT). La constante dieléctrica de los materiales compuestos aumenta en comparación con la película del PVDF puro sobre todo para el rango de frecuencia (de 1Hz a  $1 \times 10^6$  Hz). El efecto inducido por los MWCNT es más importante incluso es más fuerte para el 3% en peso de MWCNT. Este resultado debe ser debido al hecho que la concentración de BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT influye en la polarización resultante en los sistemas. Una posible explicación puede ser la polarización interfacial que debería tender a infinito por encima del umbral de percolación cuando las partículas conductoras son utilizadas como material de carga. También se observa que la permitividad dieléctrica

## RESUMEN

de todas las muestras en estudio exhibe una fuerte dependencia de la frecuencia. Además, hay una disminución en el factor de pérdida cuando se introduce  $\text{BaTiO}_3$  y MWCNT en el PVDF siendo mejor el efecto cuando incrementa la concentración de partículas. Además el efecto de los MWCNT es más importante que el  $\text{BaTiO}_3$ . Cuando ambos tipos de partículas están dentro de la matriz de PVDF se observa un efecto aditivo. Sin embargo, cuando la cantidad de MWCNT es lo suficientemente alta se observó un efecto opuesto siendo en gran medida el aumento de las pérdidas dieléctricas para un 3% en peso de MWCNT. Una posible explicación puede ser la influencia de la carga sobre la dinámica del polímero dificultando el movimiento de los transportadores de carga. El aumento de la pérdida dieléctrica con el contenido de relleno conductor puede ser atribuido a mejoras en las pérdidas óhmicas y de polarización. A altos contenido de MWCNT (por encima del umbral de percolación), la cantidad para la disipación de las cargas nómadas es mayor. Además, un aumento en el contenido de relleno se asocia con la formación de una red conductora desarrollada (umbral de percolación) en la cual los electrones tienen mayores caminos libres para moverse en cada medio ciclo del campo alterno, de este modo disipando más energía eléctrica.

Por lo tanto, la combinación de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  con pequeña cantidad de MWCNT seguramente por debajo del umbral de percolación puede aumentar altamente la permitividad relativa; disminuyendo las pérdidas dieléctricas sin comprometer otras propiedades como el rendimiento piezoeléctrico del PVDF puro. La adición de una tercera fase que permite mejorar la sinergia con bajas cargas de relleno cerámico parece ser la respuesta.

Finalmente, se estudio la morfología del poly (fluoruro de vinilideno) a micro y nanoescala bajo la influencia de la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  y nanotubos de carbono, para finalmente correlacionarla con las propiedades de los materiales compuestos ternarios. En todos los casos, las muestras se sometieron a la misma historia térmica: i) 210 °C por 15 minutos y ii) enfriamiento desde 210 °C hasta 25 °C a 10 °C/min.

## RESUMEN

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica, AFM, para obtener imágenes de las morfologías. En particular se consideró, la textura esferulítica, tamaño, dispersión y espesor lamelar. Se observaron tres tipos diferentes de esferulitas cuya contribución cambió en función de la composición de los materiales compuestos. Esferulita radial abierta (ROS), esferulita esponjosa cerrada (CSS) y esferulita intermedia (IS). Se encontró que cuando el contenido de CNT aumenta, el número total de esferulitas incrementa, sus tamaños medios disminuyen y la contribución de las esferulitas ROS es mayor. Este resultado es completamente de acuerdo con un efecto nucleante ejercido por la presencia de los CNT. Por lo tanto está claro que aunque en términos generales la estructura no cambia mucho bajo la influencia de las nanopartículas, si hay cambios en la morfología del polímero, por lo tanto, esta debe ser una de las causas más importantes en el cambio de las propiedades.

## ABSTRACT

In this work new nanocomposites with high dielectric constant, low dielectric and piezoelectric losses have been designed, prepared and characterized. Nanocomposites with optimum dispersion of nanoparticles were prepared using high energy ball milling (HEBM). To understand the influence of the presence of different nanoparticles in the nanocomposites properties, physic-chemical characterization of the whole material and their interphases was carried out. The results obtained were directly correlated with the final properties of these materials. The selected materials for these studies were polyvinylidene fluoride, PVDF, submicrometric particles of barium titanate, BaTiO<sub>3</sub> and multi-walled carbon nanotubes CNT. In particular, ternary systems based on the mixture of PVDF, BaTiO<sub>3</sub> and CNT were considered in where the composition was the may variable.

Different compositions for the composites PVDF/BaTiO<sub>3</sub> were taken into account (0, 1, 5, and 10 weight percent of BaTiO<sub>3</sub> particles). Morphology and structure were studied by scanning electron microscopy, SEM, and X-ray diffraction, XRD, respectively. From dynamic experiments run by differential scanning calorimetry, DSC, thermal transitions were determined and melting and crystallization processes were studied. To understand the main mechanism by which specific morphologies can be obtained a deep kinetic analysis of the PVDF crystallization process was carried out. Cooling rate and BaTiO<sub>3</sub> content did not provide important variations in the PVDF crystalline structure and morphology; however, the presence of BaTiO<sub>3</sub> particles seemed to favor an athermal nucleation, leading to higher fraction of crystals in shorter times.

On the other hand, ternary thermoplastic systems based on poly (vinylidene fluoride), PVDF, filled with barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>, submicrometric particles and carbon nanotubes, CNT, were prepared. Their structure and morphology were studied as a function of composition and finally correlated with thermal and mechanical properties. High energy ball milling, HEBM, under cryogenic conditions and subsequent hot pressing were used to obtain films with quite uniform dispersion of the nanofillers. The presence of BaTiO<sub>3</sub> particles and CNT did not modify the thermodegradation mechanism of the PVDF. However, enough amount of BaTiO<sub>3</sub> seemed to inhibit the volatility of the products of pyrolysis, hindering the decomposition of PVDF. The presence of CNT favored the



## ABSTRACT

PVDF thermodegradation probably due to improved heat transmission by an increase in the thermal conductivity. Variations in PVDF thermal transitions were more dependent of processing conditions. Improvements in the mechanical properties of PVDF were ascribed to a reinforcing effect of the fillers. This effect only happened below the fraction of percolation of CNT, pointing out that CNT reinforce through an optimum load transfer from the PVDF matrix to the nanofillers

In order to study the molecular dynamics variations in the PVDF under the influence of the nanofiller steady state fluorescence spectroscopy was used. The novelty introduced with these kinds of studies is that for the first time the simultaneous effect exerted by an electric field was also monitored. In this study nanocomposites materials based on PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT with different compositions and dansylcadaverine (fluorescent probe) at constant concentration were prepared by solvent (dimethylformamide) casting and subsequent hot pressing. The polymer dynamics was studied monitoring as a function of temperature the fluorescent response of the dansylcadaverine dispersed in the PVDF. At the same time the films were subjected to an electrical field generated in between two electrodes of ITO by the application of 60 volts from a power supplier. In fact two kinds of experiments were carried out, with and without electrical field. When there is not electrical field two phenomena could be observed when temperature is increased: i) the fluorescence intensity decreases and ii) the fluorescence emission band are shifted to the red. The first observation was interpreted in terms of an increase in the non-radiative processes. The second observation was interpreted considering an increase in the population of the higher energy vibration levels of the electronic ground state of the dansylcadaverine. On the other hand, when a voltage is applied there is slight shift to the red of the spectra which can be associated to an increase of the PVDF polarity due to dipolar orientation. Finally, 2D correlation fluorescence spectroscopy was carried out to study the influence of the presence of nanofillers. All 2D maps were similar indicating that the presence of either BaTiO<sub>3</sub> or CNT did not alter the effect of temperature. However, something different was observed when applying an electrical field. In that case, the 2D maps are narrow and shifted to longer wavelengths. This result might be indicative of higher homogeneity for the surroundings of the fluorophore with more polarity as was indicated for the

## ABSTRACT

monodimensional fluorescence spectra. The application of an electrical field can lead to dipolar orientation with a subsequent more effective dipolar coupling.

Piezo and dielectrical properties of PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/Carbon Nanotubes ternary Nanocomposites were also studied. The dielectric constant of the nanocomposites increases in comparison to neat PVDF film over wide range of frequencies (from 1 Hz to  $1 \times 10^6$  Hz). The effect induced by the presence of CNT is more important being even sharper for 3% wt of CNT. This result must be due to the fact that the concentration of the BaTiO<sub>3</sub> and MWCNT influences the resultant polarization in the composites system. One possible explanation can be the interfacial polarization that should tend to infinite over the percolation threshold when conductive particles are used as the filler. It is also observed that the dielectric permittivity of all the samples under study exhibit strong frequency dependence. Besides, there is a decrease in the loss factor when it is introduced BaTiO<sub>3</sub> and CNT within the PVDF, being the effect enhanced when increasing the concentration of particles. Besides, the effect of CNT is more important than that of the BaTiO<sub>3</sub>. When both types of particles are within the PVDF an additive effect is observed. However, when amount of CNT is higher enough an opposite effect was observed being greatly increased the dielectric losses for 3% wt of MWCNT. One possible explanation may be the influence of the filler on the dynamics of the polymer hindering charge carriers motion. The increase of dielectric loss with conductive filler content can be attributed to enhanced Ohmic and polarization losses. At high CNT contents (over the percolation threshold), the amount of dissipating nomadic charges is higher. Moreover, an increase in filler content is associated with the formation of a developed conductive network (percolation threshold) in which the electrons have greater mean free paths to move in each half cycle of alternating field, thereby dissipating more electrical energy. Therefore, the combination of BaTiO<sub>3</sub> particles with small amount of CNT surely below the percolation threshold can highly increase the relative permittivity; decrease the dielectric loses without compromising other properties as the piezoelectric performance of neat PVDF. The addition of a third phase which allows enhancing the synergy at low loads of the ceramic filler seems to be the answer.

## ABSTRACT

Finally, the PVDF morphology was studied at micro and nanoscale under the influence of the presence of BaTiO<sub>3</sub> and CNT to finally correlate it with properties of the ternary nanocomposites. In all cases, the samples were subjected to the same thermal history: i) 210 °C for 15 minutos and ii) cooling from 210 °C to 25 °C at 10 °C/min. An atomic force microscope was used to obtain images of the morphologies. In particular, espherulitic texture, size, dispersion and lamellar thickness was considered. Three different types of espherulites were observed whose contribution changed as a function of the nanocomposites composition. Radial opened spherulites, ROS, closed sponge-like spherulites, CSS, and intermidates, IS. It was found that when the CNT content increase, the total number of spherulites increases, their average sizes decreases and the contribution of ROS is higher. This result is completely in agreement with the nucleating effect exerted by the presence of CNT. In general terms, no structural changes were detected in the polymer due to the presence of particles. Nevertheless, morphology changes were indeed observed. This could be related to the variations observed regarding properties.



### **CAPÍTULO I. Introducción y Objetivos**

#### **I.1. Introducción**

En el campo de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, aparte de buscar materiales con características especiales es necesario desarrollar otros cuyo compendio de propiedades sea el mejor para una determinada aplicación. En general, se buscan materiales ligeros, fáciles de procesar, con adecuado coeficiente de expansión térmica, con alta resistencia mecánica y química además de una o más propiedades adicionales para la aplicación concreta para la que se les requiere. Una de las opciones más razonables para conseguir este compendio de propiedades es la combinación de un polímero termoplástico con nanopartículas que tengan propiedades especiales o únicas.

Los materiales compuestos de matriz polimérica rellenos con nanopartículas están ofreciendo una solución a las demandas tecnológicas del presente y del futuro pues, en principio, presentan la buena procesabilidad y propiedades mecánicas aportadas por los polímeros combinadas con las propiedades únicas (eléctricas, magnéticas, dieléctricas) de las nanopartículas [1]. Debido a su pequeño tamaño, las nanopartículas tienen una relación superficie-volumen muy alta generando una región interfacial que puede constituir una fracción importante del material compuesto y por tanto contribuir enormemente a las propiedades finales del mismo. Por este motivo, en este tipo de materiales se hace más que necesario realizar estudios, si es posible, de manera local, de las interfases (estructura, morfología, propiedades) para posteriormente poder entender cuál es su influencia en las propiedades finales del material nanocompuesto. En los últimos 10 años el Grupo de Materiales Compuestos Poliméricos e Interfases de la Universidad Carlos III de Madrid, GMCPI, ha centrado parte de sus esfuerzos en realizar este tipo de estudios. Un ejemplo claro lo constituyen los estudios sobre propiedades térmicas centrándose en la influencia de la presencia de nanopartículas en la dinámica molecular y termodegradación de diversos polímeros [2– 6]]. La mayor novedad viene dada por los estudios realizados a escala local mediante técnicas espectroscópicas, tanto en el infrarrojo (FTIR) [3, 6, 7] como en el ultravioleta-visible (UV-Vis) [7– 16]. Las bandas de absorción

## CAPÍTULO I

o emisión tanto en el infrarrojo como ultravioleta-visible pueden ser altamente dependientes del entorno local asociado a aquellos grupos que absorben o emiten respectivamente. En el caso de la espectroscopía de absorción infrarroja se observa cómo las bandas asociadas a determinados grupos pueden sufrir desplazamientos en función del entorno local y su movilidad; de esta manera, se han podido estudiar desde procesos de separación de fases a escala molecular [7] hasta la influencia de la presencia de nanopartículas (sílice) en la estructura y dinámica molecular de un polímero (polimetilmetacrilato) [3]. Por otro lado, el empleo de sondas y marcadores fluorescentes ha supuesto un gran avance en el conocimiento de materiales poliméricos a escala molecular. En general, las bandas de emisión fluorescente en el UV-Visible procedente de un fluoróforo son altamente dependientes de su entorno local, sufriendo, en la mayoría de los casos, variaciones considerables tanto de intensidad como de posición en el espectro, es decir, de longitud de onda. De hecho, la incorporación de una molécula fluorescente en un lugar muy concreto (por ejemplo interfases) de un material puede permitir, a partir del análisis de su respuesta fluorescente, obtener información químico-física a escala local [7– 16]. No obstante, todavía queda mucho por estudiar si se tienen en cuenta la amplia variedad de materiales que se pueden combinar y si nos centramos en correlaciones menos exploradas como pueden ser las existentes entre propiedades eléctricas del material compuesto final en su conjunto.

Uno de los grandes retos de la humanidad es encontrar nuevas vías de creación, transformación y almacenaje de energía reduciendo al máximo los dispositivos asociados a tal función. En este sentido, es primordial encontrar nuevos materiales con propiedades eléctricas especiales, por ejemplo, dieléctricos eficaces con altas constantes dieléctricas para condensadores de alta capacidad de carga, puertas dieléctricas y materiales electroactivos (piezoeléctricos) para sensores y actuadores [17– 19]. En particular, estos materiales deben poseer alta constante dieléctrica, elevada rigidez dieléctrica y se deben procesar con facilidad para poder fabricar dispositivos de geometrías complejas o con tamaños pequeños. Además, sus coeficientes de expansión térmica deben ser bajos pues suelen ir asociados a metales o materiales cerámicos. Con carácter general, este proyecto propone diseñar, preparar y caracterizar nuevos materiales

nanocompuestos formados por un polímero termoplástico semicristalino (polifluoruro de vinilideno, PVDF) relleno con nanopartículas que cumplan con todos los requisitos mencionados anteriormente.

**Nuevos materiales de alta constante dieléctrica.** Para aplicaciones reales de condensadores en circuitos integrados es fundamental encontrar nuevos materiales de alta constante dieléctrica,  $k$ , y bajas pérdidas dieléctricas, alta rigidez dieléctrica, suficiente estabilidad dimensional y que puedan fabricarse fácilmente con tamaño reducido [20].

Al principio, para ciertas aplicaciones, se empleaban materiales cerámicos ferroeléctricos con momentos dipolares permanentes pues poseen constantes dieléctricas del orden de  $10^3$ . Entre ellos se incluyen titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato de estroncio y bario ( $\text{BaSrTiO}_3$ ), titanato zirconato de plomo ( $\text{PbZrTiO}_3$ ), etc. Sin embargo, en estos casos se necesitan temperaturas de procesamiento altas, por encima de los  $600^\circ\text{C}$ , que son inadecuadas en muchos casos, por ejemplo, en la industria de los circuitos impresos. Por el contrario, los materiales dieléctricos poliméricos, sí son compatibles con la fabricación de circuitos impresos, pero sus valores de  $k$  suelen ser demasiado bajos ( $<5$ ) como para alcanzar altas capacidades. Con objeto de aumentar el valor de  $k$  en materiales poliméricos, la preparación de materiales compuestos podría ser una solución. Parece razonable pues, combinar las ventajas de los polímeros, adecuados a los requisitos establecidos para el procesamiento de los sustratos orgánicos de bajo coste en circuitos impresos, como son la baja temperatura de procesamiento, flexibilidad mecánica y bajo coste, con las ventajas de diferentes tipos de rellenos (partículas inorgánicas), como pueden ser las propiedades dieléctricas o eléctricas deseadas. En este sentido se han estudiado materiales compuestos basados en un polímero relleno con partículas de un cerámico ferroeléctrico ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaSrTiO}_3$ ,  $\text{PbZrTiO}_3$ ) [21– 23]. Sin embargo, estos materiales presentan algunas limitaciones, por ejemplo constantes dieléctricas relativamente bajas, poca resistencia de adhesión y procesabilidad pobre. Uno de los mayores problemas en este tipo de materiales recae en las altas cantidades de partículas que se necesitan para conseguir valores de  $k$  significativos pues esto da lugar a barreras técnicas importantes en cuanto a sus aplicaciones reales en sustratos orgánicos, incluida la mala dispersión del relleno en la matriz polimérica y la pobre adhesión de la capa

## CAPÍTULO I

dieléctrica en otras capas del circuito impreso. Una de las posibles vías de mejora de estos nuevos materiales es la incorporación de pequeñas cantidades de partículas conductoras aunque todavía no se conoce bien el mecanismo a través del cual se modifican las propiedades del material final.

Entre otras características, lo que se anda buscando en los condensadores es un aumento de su capacidad. Como esta propiedad es inversamente proporcional a la distancia que separa las placas del condensador (espesor del dieléctrico), sería deseable preparar dieléctricos de espesor muy fino. Si tenemos en cuenta la utilización de materiales compuestos, su espesor siempre va a estar limitado por las dimensiones de las partículas, por tanto, la utilización de nanopartículas puede ser una vía extraordinaria para reducir las dimensiones del dieléctrico. No obstante, son muchos los aspectos a tener en cuenta cuando se emplean nanopartículas para obtener materiales nanocompuestos de alta  $k$ . Recientes investigaciones indican que el tamaño de las partículas empleadas (procedentes de materiales de alta  $k$ ) influye en el valor de su propia permitividad debido a cambios en su estructura cristalina desde una tetragonal a una cúbica o pseudocúbica [24].

Otro tipo de materiales compuestos con los que se ha trabajado consiste en polímeros rellenos de partículas conductoras [25, 26]. Se espera conseguir materiales compuestos con valores de  $k$  ultra-altos cuando la fracción de partículas conductoras se aproxima al umbral de percolación. A veces, el valor efectivo de  $k$  para estos materiales puede ser tres o cuatro órdenes de magnitud superior al de la matriz polimérica. Este hecho implica que se necesite menos cantidad de partículas que las requeridas en el caso de materiales compuestos preparados con partículas de alta  $k$ , por tanto, mejorando las limitaciones asociadas a las propiedades mecánicas, incluida la resistencia a la adhesión. Sin embargo, aunque estos materiales pueden poseer constantes dieléctricas muy altas no se pueden considerar como materiales efectivos para condensadores integrados debido a las altas pérdidas dieléctricas. Por tanto, queda mucho por hacer: de una parte, buscar el sistema adecuado con el mejor balance entre permitividad y pérdidas dieléctricas y por otra, buscar un método idóneo de procesado que evite, en la medida de lo posible, las pérdidas dieléctricas por ejemplo



mediante una dispersión adecuada de las nanopartículas en el interior de la matriz.

**Nuevos materiales con propiedades piezoeléctricas.** Dentro del conjunto de materiales con altos valores de constante dieléctrica, hoy en día se está prestando mucha atención a aquellos que presentan propiedades piezoeléctricas, sobre todo, teniendo en cuenta su extraordinaria potencialidad en relación a su aplicación como sensores y actuadores; por ejemplo, transductores acústicos [27], sensores de aceleración [28] y sistemas de control de vibraciones y ruido [29]. Tradicionalmente, se utilizan como materiales con propiedades piezoeléctricas tanto cerámicos como polímeros ferroeléctricos. En particular, los cerámicos más comunes son el titanato zirconato de plomo (PZT) y el titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) [30], mientras que los polímeros más comunes son el polifluoruro de vinilideno (PVDF) o sus copolímeros con trifluoroetileno (P(VDF-TrFE)) [31] o con hexafluoropropileno (P(VDF-HFP)) [32]. Es cierto que por sí mismos estos materiales pueden ofrecer características más que interesantes para determinadas aplicaciones. No obstante, la combinación de ambos nos ofrece un amplio abanico de posibilidades que necesitan ser investigadas en profundidad. En los últimos veinte años este tipo de materiales está siendo sometido a un estudio profundo. Sin embargo, no son tantos los trabajos realizados en materiales compuestos en los que las dimensiones de las partículas se encuentran en la escala nanométrica. Precisamente aquí es donde se debe realizar un esfuerzo adicional.

Los polímeros electroactivos hoy en día son de los materiales inteligentes más interesantes en diversas y numerosas aplicaciones tales como: sensores, actuadores, recolectores de energía y como biomateriales, entre otros [33]. Entre los pocos polímeros que presentan piezo, pyro o ferroelectricidad tales como Nylon-11 [34], PLLA [35] y PLGA [36], el (PVDF) y sus copolímeros tienen las mejores propiedades electroactivas, de ahí que muchas veces sea el elegido en multitud de aplicaciones [37–40]. Este polímero semi-cristalino muestra una estructura compleja y puede presentar cinco fases cristalinas distintas relacionadas con diferentes conformaciones de cadena por ejemplo la todo trans (TTT) o planar en zig-zag que correspondería a la fase  $\beta$ , la trans-gauche-trans-gauche (TGTG') o no planar asociada a la fase  $\alpha$  y  $\delta$  y la tras-trans-trans-gauche ( $\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}'$ )

asociada a la fase  $\gamma$  y  $\epsilon$  [39, 41, 42]. En la Figura I-1 se muestra un esquema de las conformaciones más importantes de las macromoléculas de PVDF en sus tres fases cristalinas más importantes.

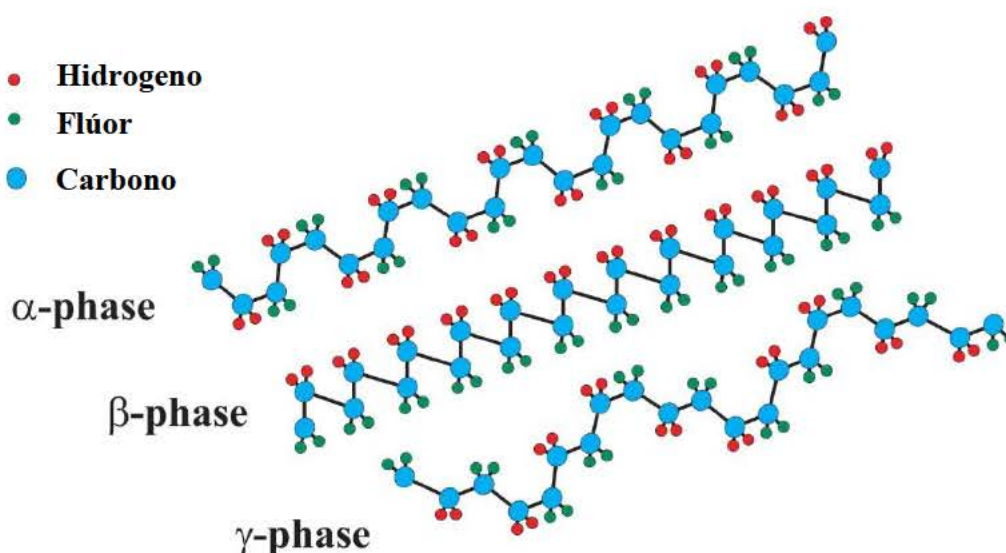


Figura I-1.- Representación esquemática de la conformación de cadenas de la fase  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del PVDF [43].

Muchas de las propiedades interesantes del PVDF, en particular las relacionados con su uso como sensor y actuador, se asocian al fuerte momento dipolar eléctrico de la unidad de monómero del PVDF ( $5 - 8 \times 10^{-30}$  C/m), que es debido a la alta electronegatividad de los átomos de flúor, en comparación con los de los átomos de hidrógeno y carbono [39, 44]. Las unidades de monómero y por lo tanto los momentos dipolares asociados se pueden empaquetar en una estructura cristalina que puede mostrar una contribución dipolar general por celda unidad como ocurre en las fases  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ . En concreto, la fase  $\beta$  es la que tiene el más alto momento dipolar por celda unidad ( $8 \times 10^{-30}$  C/m) en comparación con las otras dos fases [45]. Las fases  $\alpha$  y  $\epsilon$  no son polares debido a un empaquetado antiparalelo de los dipolos dentro de la celda unidad [39, 46, 47]. Es por esta razón por lo que las fases  $\beta$  y  $\gamma$  son tan deseadas pues son eléctricamente más activa, y de ahí la búsqueda de métodos para favorecerlas al preparar los correspondientes materiales basados en PVDF [48– 52]. En este sentido se

## CAPÍTULO I

han probado diferentes estrategias, centrándose principalmente en el desarrollo de procesos y la inclusión de cargas específicas.

No obstante, hasta el momento algunos de los resultados publicados con respecto a la identificación y cuantificación de ambas fases  $\beta$  y  $\gamma$  son contradictorias pues su caracterización es bastante complicada: debido a la similitud de las conformaciones de las fases  $\beta$  y  $\gamma$ , las bandas infrarrojas características y los picos de difracción de rayos X utilizados típicamente para su identificación o bien coinciden o son muy cercanos [53– 55]. Por este motivo, es fundamental realizar grandes esfuerzos en relación a la caracterización de dichas fases fundamentalmente cuando se introducen alteraciones en el polímero como es la propia incorporación de cargas para obtener materiales nanocompuestos, cambios de temperatura, etc.

Hasta la fecha muchos han sido los trabajos en los que el PVDF ha sido modificado con la adición de partículas intentando mejorar las propiedades eléctricas. Para ello se ha recurrido a la adición de partículas cerámicas ferroeléctricas tales como  $\text{BaTiO}_3$  [56– 60] para formar materiales compuestos tipo 0-3. En particular, ha recibido especial atención la posibilidad de aumentar la permitividad de películas de PVDF [22, 23, 61– 68] con la incorporación de nanopartículas cerámicas debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos para almacenamiento de energía.

Por otro lado, materiales nanocompuestos basados en PVDF reforzados con nanotubos de carbono han mostrado mejoras en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas comparadas con las del polímero puro. Estudios recientes sobre materiales compuestos formados por la combinación de PVDF y CNT indican que cuando se agrega CNT al PVDF puede inducirse la transformación de la fase cristalina  $\alpha$  en la fase  $\beta$ . Además, los nanotubos de carbono pueden actuar como agentes de nucleación en el PVDF induciendo cambios en los mecanismos cristalización que pueden depender de la composición del material compuesto [69, 70]. Sin embargo, hasta el momento no se conoce todavía un origen claro de esos cambios, siendo la respuesta a esa pregunta aún más difícil cuando un segundo tipo de nanopartículas se incorpora dentro de la matriz polimérica.

## CAPÍTULO I

De acuerdo con estudios anteriores, la influencia de la incorporación simultánea de partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$  y MWCNT sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del PVDF necesita una profunda investigación. Por lo que se sabe, hasta el momento no parece que se haya trabajado mucho con materiales nanocompuestos de PVDF con la inclusión simultánea de dos tipos de nano-relleno, estudiándose su influencia en la estructura y morfología del polímero, y como consecuencia de ello en su respuesta dieléctrica y piezoeléctrica.

En relación a todo lo comentado hasta ahora, uno de los requisitos fundamentales para alcanzar las mejores prestaciones de estos nuevos materiales nanocompuestos es conseguir una dispersión uniforme de las nanopartículas. Por un lado, porque la formación de aglomerados de partículas puede dar lugar a propiedades no deseadas, tanto desde un punto de vista eléctrico como termo-mecánico y, por otro, porque en el caso de utilizar nanopartículas eléctricas es necesario evitar al máximo la formación de los caminos conductores que den lugar a pérdidas dieléctricas.

Hasta el momento, se han empleado varios métodos para conseguir la dispersión eficiente de nanopartículas en distintas matrices como son, por ejemplo: i) Modificación de la superficie de nanopartículas, como muestran algunos trabajos de carácter general [71, 72] y otros dentro de la problemática que nos ocupa como los realizados por Kim y colaboradores que mostraron que la modificación superficial de  $\text{BaTiO}_3$  y nanopartículas de óxido metálico tipo perovskita con ligandos de ácido fosfónico dan lugar a películas finas de materiales nanocompuestos de matriz polimérica con buena dispersión de nanopartículas con alta resistencia dieléctrica [73], ii) Modificación química de las nanopartículas con un monómero y polimerización posterior de la mezcla con otro monómero [74], iii) Polimerización "in situ" mediante la dispersión previa de nanopartículas en un monómero y polimerización posterior [72, 75], iv) Generación de nanopartículas en la matriz polimérica mediante el empleo de métodos convencionales de sol-gel [53] v) Adición de surfactantes o sustancias dispersantes como ésteres de fosfato pues pueden mejorar la dispersión en matrices poliméricas [54]. En general, estos métodos se basan en el procesamiento de materiales en disolución o en estado fundido. Sin embargo,

## CAPÍTULO I

sobre todo en el caso de las partículas con diámetros inferiores a 50 nm [44], es realmente difícil obtener una mezcla homogénea si la cantidad de refuerzo es superior al 5% en peso o si el polímero presenta una elevada viscosidad.

En la actualidad, los denominados métodos en estado sólido como por ejemplo la molienda mecánica de alta energía (high energy ball milling – HEBM) han demostrado ser una nueva vía para el procesado de este tipo de materiales, no sólo debido a sus resultados potenciales en términos de dispersión de nanopartículas, sino también desde un punto de vista económico. La molienda mecánica de alta energía (HEBM) es una técnica convencional empleada en la síntesis y el procesado de materiales inorgánicos [76]. Aunque la acción mecánica puede tener efectos adversos de deterioro en los polímeros sólidos mediante la escisión de cadenas y oxidaciones de la muestra, la HEBM se ha conseguido utilizar con éxito para obtener mezclas de polímeros con propiedades mecánicas mejoradas [77].

El Grupo GMCPI ha demostrado que la HEBM permite obtener extraordinarias dispersiones de nanopartículas en el interior de polímeros termoplásticos [2, 4, 6, 78, 79]. En la Figura I-2 se muestran imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica en materiales nanocompuestos de sílice/PMMA y  $\text{TiO}_2$ /HDPE. Estos resultados avalan la necesidad de seguir investigando en este nuevo método de procesado para conseguir buenas dispersiones de nanopartículas en matrices termoplásticas.



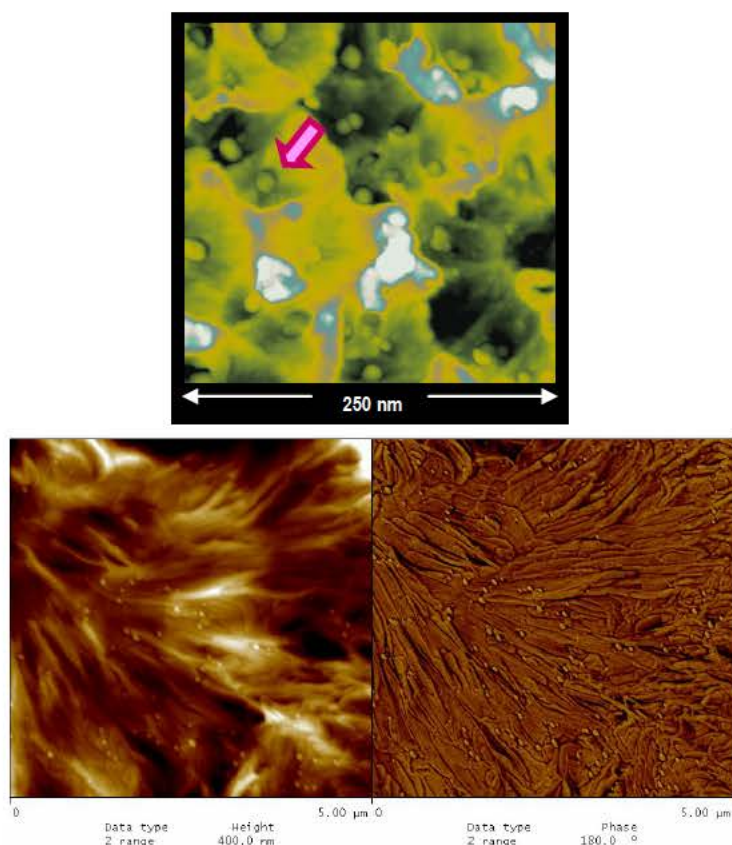


Figura I-2.- Imágenes de AFM de: i) nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en PMMA (izquierda) y ii) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en HDPE (derecha).

En este trabajo por tanto se propone diseñar, preparar y caracterizar nuevos materiales nanocompuestos con propiedades dieléctricas especiales. Materiales de alta constante dieléctrica con bajas pérdidas dieléctricas y piezoeléctricos. Para ello, se propone preparar materiales nanocompuestos con dispersión óptima de nanopartículas mediante la utilización de HEBM. Los resultados obtenidos de una caracterización químico-física apropiada tanto del material en su conjunto como a escala interfacial se correlacionarán con las propiedades finales de los materiales (termomecánicas, eléctricas) para poder entender la influencia de la presencia de nanopartículas interfase en las prestaciones de estos materiales nanocompuestos. En particular los materiales seleccionados para realizar estos estudios son: polifluoruro de vinilideno, partículas submicrométricas de titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$ , y nanotubos de carbono de pared múltiple, CNT. Con ellos se prepararán sistemas ternarios PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ /CNT de diferente composición.

### I.2. Objetivos

#### Objetivo general

Diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales nanocompuestos con propiedades dieléctricas especiales para aplicaciones en condensadores de alta capacidad y dispositivos electroactivos de reducido tamaño.

#### Objetivos específicos

- Preparar mediante molienda mecánica de alta energía materiales de propiedades dieléctricas especiales: i) Polímero termoplástico ferroeléctrico/nanopartículas ferroeléctricas (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>); polímero termoplástico ferroeléctrico/nanopartículas conductoras (PVDF/CNT) y iii) Polímero termoplástico ferroeléctrico/nanopartículas ferroeléctricas/nanopartículas conductoras (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT).
- Investigar la influencia de la molienda en la dispersión final, así como el efecto que pueda causar en la estructura tanto del polímero como de las propias partículas para entender su posible influencia en las propiedades eléctricas finales de los materiales nanocompuestos preparados.
- Caracterización de los materiales nanocompuestos bajo estudio en función de la composición (morfología, estructura, propiedades térmicas, propiedades mecánicas, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas) buscándose fundamentalmente el mejor balance entre valores de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas aunque sin olvidar alcanzar un buen comportamiento termo-mecánico. Se dedicará especial atención a intentar entender el mecanismo por el cual la presencia de pequeñas cantidades de nanopartículas conductoras modifican las propiedades de los dieléctricos y piezoeléctricos.
- Estudiar la respuesta piezoeléctrica y dinámica molecular de los materiales compuestos preparados a partir del análisis de la respuesta fluorescente de una sonda fluorescente (dansilcadaverina).

**Referencias**

- [1] R. Rizvi y H. E. Naguib, «Carbon Nanotube Network Evolution during Deformation of PVDF-MWNT Nanocomposites», *Electroact. Polym. Actuators Devices Eapad 2013*, vol. 8687, p. 86871V, 2013.
- [2] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, y J. González-Benito, «Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n.º 2, pp. 318-324, abr. 2007.
- [3] J. González-Benito y G. González-Gaitano, «Interfacial Conformations and Molecular Structure of PMMA in PMMA/Silica Nanocomposites. Effect of High-Energy Ball Milling», *Macromolecules*, vol. 41, n.º 13, pp. 4777-4785, jul. 2008.
- [4] P. D. Castrillo, D. Olmos, y J. González-Benito, «Novel polymer composites based on a mixture of preformed nanosilica-filled poly(methyl methacrylate) particles and a diepoxy/diamine thermoset system», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, n.º 4, pp. 2062-2070, feb. 2009.
- [5] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [6] R. Pantaleon y J. Gonzalez-Benito, «Structure and Thermostability of PMMA in PMMA/Silica Nanocomposites: Effect of High-Energy Ball Milling and the Amount of the Nanofiller», *Polym. Compos.*, vol. 31, n.º 9, pp. 1585-1592, sep. 2010.
- [7] D. Olmos y J. Gonzaez-Benito, «Cure process and reaction-induced phase separation in a diepoxy-diamine/PMMA blend. Monitoring by steady-state fluorescence and FT-IR (near and medium range)», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n.º 6, pp. 654-667, mar. 2006.
- [8] J. Gonzalez-Benito y I. Esteban, «Morphologic and kinetic study of an epoxy-poly(ethyleneoxide) system. The fluorescence to predict miscibility», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 283, n.º 5, pp. 559-569, feb. 2005.
- [9] D. Olmos, A. J. Aznar, J. Baselga, y J. Gonzalez-Benito, «Kinetic study of epoxy curing in the glass fiber/epoxy interface using dansyl



- fluorescence», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, n.º 1, pp. 117-126, nov. 2003.
- [10] R. Albala, D. Olmos, A. J. Aznar, J. Baselga, y J. Gonzalez-Benito, «Fluorescent labels to study thermal transitions in epoxy/silica composites», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 277, n.º 1, pp. 71-78, sep. 2004.
- [11] D. Olmos, A. J. Aznar, y J. Gonzalez-Benito, «Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label», *Polym. Test.*, vol. 24, n.º 3, pp. 275-283, may 2005.
- [12] J. Gonzalez-Benito, D. Olmos, y R. Lopez-Moron, «The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n.º 15, pp. 2758-68, dic. 2006.
- [13] J. Gonzalez-Benito, J. Bravo, F. Mikes, y J. Baselga, «Fluorescence labels to monitor water absorption in epoxy resins», *Polymer*, vol. 44, n.º 3, pp. 653-659, feb. 2003.
- [14] J. Gonzalez-Benito, F. Mikes, J. Baselga, y H. Lemetyinemmm, «Fluorescence method using labeled chromophores to study the curing kinetics of a polyurethane system», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, n.º 12, pp. 2992-3000, dic. 2002.
- [15] J. Gonzalez-Benito, A. Aznar, y J. Baselga, «Solvent and temperature effects on polymer-coated glass fibers. Fluorescence of the dansyl moiety», *J. Fluoresc.*, vol. 11, n.º 4, pp. 307-314, dic. 2001.
- [16] F. Mikes, J. Gonzalez-Benito, y J. Baselga, «Monitoring of curing process by fluorescence technique. Fluorescence probe and label based on 5-dimethylaminonaphthalene-1-sulfonamide derivatives (DNS)», *J. Macromol. Sci.-Phys.*, vol. B40, n.º 3-4, pp. 405-428, 2001.
- [17] A. Pierre, M. Sadeghi, M. M. Payne, A. Facchetti, J. E. Anthony, y A. C. Arias, «All-Printed Flexible Organic Transistors Enabled by Surface Tension-Guided Blade Coating», *Adv. Mater.*, vol. 26, n.º 32, p. 5722-+, ago. 2014.
- [18] A. Srivastava, K. K. Jana, P. Maiti, D. Kumar, y O. Parkash, «Investigations on Structural, Mechanical, and Dielectric Properties

- of PVDF/Ceramic Composites», *J. Eng.*, vol. 2015, p. e205490, ene. 2015.
- [19] Y. Thakur, M. Lin, S. Wu, Z. Cheng, D.-Y. Jeong, y Q. M. Zhang, «Tailoring the dipole properties in dielectric polymers to realize high energy density with high breakdown strength and low dielectric loss», *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n.º 11, p. 114104, mar. 2015.
- [20] Y. Wang, X. Zhou, Q. Chen, B. Chu, y Q. Zhang, «Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, n.º 4, pp. 1036-1042, ago. 2010.
- [21] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, y Y. Niu, «Enhanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n.º 3, p. 034105, ene. 2013.
- [22] T. Zhou, J.-W. Zha, R.-Y. Cui, B.-H. Fan, J.-K. Yuan, y Z.-M. Dang, «Improving Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n.º 7, pp. 2184-2188, jul. 2011.
- [23] J.-W. Zha, Z.-M. Dang, T. Yang, T. Zhou, H.-T. Song, y S.-T. Li, «Advanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene-fluoride nanocomposites with sandwich multi-layer structure», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, n.º 4, pp. 1312-1317, ago. 2012.
- [24] H.-W. Choi, Y.-W. Heo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, H.-Y. Lee, E.-T. Park, y Y.-K. Chung, «Effects of BaTiO<sub>3</sub> on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> #x2013;Ni #x2013;polymethyl methacrylate composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n.º 13, pp. 132910-132910-3, sep. 2006.
- [25] S.-H. Wang, Y. Wan, B. Sun, L.-Z. Liu, y W. Xu, «Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n.º 1, pp. 1-7, sep. 2014.
- [26] S. H. Abbasi, I. A. Hussein, y M. A. Parvez, «Nonisothermal crystallization kinetics study of LDPE/MWCNT nanocomposites: Effect of aspect ratio and surface modification», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 1, pp. 290-299, ene. 2011.
- [27] Z. Shen, J. Lu, C. W. Tan, J. Miao, y Z. Wang, «d<sub>33</sub> mode piezoelectric diaphragm based acoustic transducer with high

- sensitivity», *Sens. Actuators Phys.*, vol. 189, n.º 0, pp. 93-99, ene. 2013.
- [28] M. Sobocinski, M. Leinonen, J. Juuti, N. Mantyniemi, y H. Jantunen, «A co-fired LTCC-PZT monomorph bridge type acceleration sensor», *Sens. Actuators Phys.*, vol. 216, n.º 0, pp. 370-375, sep. 2014.
- [29] X. Dongyu, C. Xin, G. Xiaojing, y H. Shifeng, «Design, fabrication and property investigation of cement/polymer based 1–3 connectivity piezo-damping composites», *Constr. Build. Mater.*, vol. 84, n.º 0, pp. 219-223, jun. 2015.
- [30] J. A. Gallego-Juarez, «Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers», *J. Phys. [E]*, vol. 22, n.º 10, pp. 804-816, oct. 1989.
- [31] Nalwa, H.S., *Ferroelectric Polymer: chemistry, physic, and applicatios*. New York: Dekker, 1995.
- [32] M. Wegener y K. Arlt, «PZT/P(VDF-HFP) 0–3 composites as solvent-cast thin films: preparation, structure and piezoelectric properties», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n.º 16, p. 165409, ago. 2008.
- [33] P. Martins y S. Lanceros-Mendez, «Polymer-Based Magnetoelectric Materials», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n.º 27, pp. 3371-3385, jul. 2013.
- [34] S. Mathur, J. Scheinbeim, y B. Newman, «Piezoelectric Properties and Ferroelectric Hysteresis Effects in Uniaxially Stretched Nylon-11 Films», *J. Appl. Phys.*, vol. 56, n.º 9, pp. 2419-2425, 1984.
- [35] L. Huang, X. Zhuang, J. Hu, L. Lang, P. Zhang, Y. Wang, X. Chen, Y. Wei, y X. Jing, «Synthesis of Biodegradable and Electroactive Multiblock Polylactide and Aniline Pentamer Copolymer for Tissue Engineering Applications», *Biomacromolecules*, vol. 9, n.º 3, pp. 850-858, mar. 2008.
- [36] D. J. Bryan, J. B. Tang, S. A. Doherty, D. D. Hile, D. J. Trantolo, D. L. Wise, y I. C. Summerhayes, «Enhanced peripheral nerve regeneration through a poled bioresorbable poly(lactic-co-glycolic acid) guidance channel.», *J. Neural Eng.*, vol. 1, n.º 2, pp. 91-8, jun. 2004.
- [37] A. Lovinger, «Ferroelectric Polymers», *Science*, vol. 220, n.º 4602, pp. 1115-1121, 1983.

- [38] E. Fukada, «History and recent progress in piezoelectric polymers», *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 47, n.º 6, pp. 1277-1290, nov. 2000.
- [39] A. Salimi y A. A. Yousefi, «FTIR studies of beta-phase crystal formation in stretched PVDF films», *Polym. Test.*, vol. 22, n.º 6, pp. 699-704, sep. 2003.
- [40] Y. M. Chang, J. S. Lee, y K. J. Kim, «Heartbeat monitoring technique based on corona-poled PVDF film sensor for smart apparel application», en *Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2*, vol. 124-126, B. T. Ahn, H. Jeon, B. Y. Hur, K. Kim, y J. W. Park, Eds. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2007, pp. 299-302.
- [41] R. Kepler y R. Anderson, «Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride», *J. Appl. Phys.*, vol. 49, n.º 8, pp. 4490-4494, 1978.
- [42] A. J. Lovinger, «Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase», *Macromolecules*, vol. 15, n.º 1, pp. 40-44, ene. 1982.
- [43] P. Martins, A. C. Lopes, y S. Lanceros-Mendez, «Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, n.º 4, pp. 683-706, abr. 2014.
- [44] E. Giannetti, «Semi-crystalline fluorinated polymers», *Polym. Int.*, vol. 50, n.º 1, pp. 10-26, ene. 2001.
- [45] H. M. G. Correia y M. M. D. Ramos, «Quantum modelling of poly(vinylidene fluoride)», *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, n.º 1-3, pp. 224-229, abr. 2005.
- [46] B. E. El Mohajir y N. Heymans, «Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure», *Polymer*, vol. 42, n.º 13, pp. 5661-5667, jun. 2001.
- [47] P. Martins, C. M. Costa, M. Benelmekki, G. Botelho, y S. Lanceros-Mendez, «On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride)  $\beta$ -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions», *CrystEngComm*, vol. 14, n.º 8, pp. 2807-2811, mar. 2012.

- [48] H. Pan, B. Na, R. Lv, C. Li, J. Zhu, y Z. Yu, «Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, n.º 20, pp. 1433-1437, oct. 2012.
- [49] P. Martins, J. S. Nunes, G. Hungerford, D. Miranda, A. Ferreira, V. Sencadas, y S. Lanceros-Méndez, «Local variation of the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) during the  $\alpha$ - to  $\beta$ -phase transformation», *Phys. Lett. A*, vol. 373, n.º 2, pp. 177-180, ene. 2009.
- [50] P. Martins, C. Caparros, R. Gonçalves, P. M. Martins, M. Benelmekki, G. Botelho, y S. Lanceros-Mendez, «Role of Nanoparticle Surface Charge on the Nucleation of the Electroactive  $\beta$ -Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Sensor and Actuator Applications», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 29, pp. 15790-15794, jul. 2012.
- [51] C. Ribeiro, V. Sencadas, J. L. G. Ribelles, y S. Lanceros-Méndez, «Influence of Processing Conditions on Polymorphism and Nanofiber Morphology of Electroactive Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Membranes», *Soft Mater.*, vol. 8, n.º 3, pp. 274-287, sep. 2010.
- [52] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, y S. Lanceros-Mendez, «Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n.º 21-22, pp. 2226-2229, jul. 2006.
- [53] A. C. Lopes, C. M. Costa, C. J. Tavares, I. C. Neves, y S. Lanceros-Mendez, «Nucleation of the Electroactive  $\gamma$  Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites», *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n.º 37, pp. 18076-18082, sep. 2011.
- [54] B. S. Ince-Gunduz, R. Alpern, D. Amare, J. Crawford, B. Dolan, S. Jones, R. Kobylarz, M. Reveley, y P. Cebe, «Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 1. Melt-crystallization at high supercooling», *Polymer*, vol. 51, n.º 6, pp. 1485-1493, mar. 2010.
- [55] B. S. Ince-Gunduz, K. Burke, M. Koplitz, M. Meleski, A. Sagiv, y P. Cebe, «Impact of Nanosilicates on Poly(vinylidene fluoride) Crystal Polymorphism: Part 2. Melt-crystallization at Low Supercooling», *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 47, n.º 12, pp. 1208-1219, oct. 2010.

- [56] F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang, y Z. Wang, «Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film under uniaxial tension», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n.º 5, pp. 602-605, abr. 2009.
- [57] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, y C. L. Choy, «Pyroelectric or piezoelectric compensated ferroelectric composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n.º 19, pp. 2776-2778, may 2000.
- [58] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, y C. L. Choy, «Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 7, n.º 4, pp. 517-522, ago. 2000.
- [59] T. Furukawa, K. Ishida, y E. Fukada, «Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics», *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n.º 7, pp. 4904-4912, jul. 1979.
- [60] B. Ploss, W.-Y. Ng, H. L.-W. Chan, B. Ploss, y C.-L. Choy, «Poling study of PZT/P(VDF–TrFE) composites», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, n.º 7, pp. 957-962, may 2001.
- [61] B.-H. Fan, J.-W. Zha, D. Wang, J. Zhao, y Z.-M. Dang, «Size-dependent low-frequency dielectric properties in the BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite films», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n.º 1, p. 012903, ene. 2012.
- [62] S. Satapathy, P. K. Gupta, y K. B. R. Varma, «Enhancement of nonvolatile polarization and pyroelectric sensitivity in lithium tantalate (LT)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) nanocomposite», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n.º 5, p. 055402, mar. 2009.
- [63] K. Yu, Y. Niu, Y. Bai, Y. Zhou, y H. Wang, «Poly(vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with significantly reduced energy loss by filling with core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n.º 10, p. 102903, mar. 2013.
- [64] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, y Y. Niu, «Enhanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n.º 3, p. 034105, ene. 2013.
- [65] A. C. Lopes, S. A. C. Carabineiro, M. F. R. Pereira, G. Botelho, y S. Lanceros-Mendez, «Nanoparticle size and concentration dependence of the electroactive phase content and electrical and optical

- properties of Ag/poly(vinylidene fluoride) composites», *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 14, n.º 9, pp. 1926-1933, jun. 2013.
- [66] H. H. Park, Y. Choi, D. J. Park, S. Y. Cho, Y. S. Yun, y H.-J. Jin, «Enhanced dielectric properties of electrospun titanium dioxide/polyvinylidene fluoride nanofibrous composites», *Fibers Polym.*, vol. 14, n.º 9, pp. 1521-1525, oct. 2013.
- [67] F. He, J. Fan, y S. Lau, «Thermal, mechanical, and dielectric properties of graphite reinforced poly(vinylidene fluoride) composites», *Polym. Test.*, vol. 27, n.º 8, pp. 964-970, dic. 2008.
- [68] Y. Zhang, S. Jiang, M. Fan, Y. Zeng, Y. Yu, y J. He, «Piezoelectric formation mechanisms and phase transformation of poly(vinylidene fluoride)/graphite nanosheets nanocomposites», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n.º 3, pp. 927-932, ago. 2012.
- [69] L. He, J. Sun, X. Zheng, Q. Xu, y R. Song, «Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 4, pp. 1905-1913, feb. 2011.
- [70] L. He, X. Zheng, y Q. Xu, «Modification of Carbon Nanotubes Using Poly(vinylidene fluoride) with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide: The Impact of Solvent», *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n.º 16, pp. 5257-5262, abr. 2010.
- [71] M. J. Yang y Y. Dan, «Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n.º 3, pp. 243-250, dic. 2005.
- [72] B. J. Ash, R. W. Siegel, y L. S. Schadler, «Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites», *Macromolecules*, vol. 37, n.º 4, pp. 1358-1369, feb. 2004.
- [73] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, y J. W. Perry, «Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength», *Adv. Mater.*, vol. 19, n.º 7, pp. 1001-1005, abr. 2007.
- [74] D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, y G. P. Karayannidis, «Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing», *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n.º 9, pp. 1965-1978, sep. 2005.

- [75] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, y J. Varlet, «Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6», *Polymer*, vol. 42, n.º 21, pp. 8759-8768, oct. 2001.
- [76] D. M. Esterly y B. J. Love, «Phase transformation to beta-poly(vinylidene fluoride) by milling», *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.*, vol. 42, n.º 1, pp. 91-97, ene. 2004.
- [77] J. Ambrosio-Martín, G. Gorrasi, A. Lopez-Rubio, M. Jose Fabra, y L. Cabedo Mas, «On the use of ball milling to develop poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-graphene nanocomposites (II)-Mechanical, barrier, and electrical properties», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n.º 29, p. n-a-n/a, ago. 2015.
- [78] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [79] D. Olmos, F. Montero, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Structure and morphology of composites based on polyvinylidene fluoride filled with BaTiO<sub>3</sub> submicrometer particles: Effect of processing and filler content», *Polym. Compos.*, vol. 34, n.º 12, pp. 2094-2104, dic. 2013.





### **CAPÍTULO II. Efecto de la presencia de partículas submicrométricas de Titanato de Bario sobre la Estructura, Morfología y Proceso de cristalización del Polifluoruro de Vinilideno**

#### **Resumen**

Con este trabajo se pretende dar una nueva visión en relación a la caracterización del polifluoruro de vinilideno (PVDF), cuando en su interior se encuentran dispersas partículas submicrométricas de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). Para ello, en primer lugar tuvo que conseguirse una dispersión uniforme de las partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$  en el interior de la matriz polimérica del PVDF mezclando el polímero con las partículas por molienda de bolas de alta energía (HEBM) en condiciones criogénicas. Se tuvieron en cuenta diferentes composiciones para los materiales compuestos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  que en tanto por ciento en peso fueron de 0%, 1%, 5% y 10% respectivamente. Se estudió la estructura y la morfología de los materiales preparados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) respectivamente. Por otro lado, se estudiaron transiciones térmicas de los materiales realizando seguimientos de los procesos de fusión y cristalización llevando a cabo experimentos dinámicos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el proceso de cristalización se consideraron dos variables: i) la velocidad de enfriamiento y ii) la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ . Además se llevó a cabo un análisis cinético profundo del proceso de cristalización del PVDF con el fin de comprender el mecanismo principal por el cual se obtienen unas morfologías concretas. Se pudo observar que velocidad de enfriamiento y el contenido de  $\text{BaTiO}_3$  no producían variaciones importantes en la estructura cristalina y la morfología del PVDF, sin embargo, la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  parece favorecer una nucleación atérmica, lo que lleva a una mayor fracción de cristales en tiempos más cortos

### II.1. Introducción

Es bien conocido que en muchas ocasiones la adición de una pequeña cantidad de partículas a un polímero puede mejorar alguna de sus propiedades tales como mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas, etc., sin pérdidas significativas de otras como por ejemplo dureza, transparencia etc. [1–3]. En particular, hoy en día los materiales compuestos termoplásticos con propiedades piezoeléctricas están recibiendo un interés especial debido a sus potenciales aplicaciones como transductores electromecánicos, actuadores, etc. Es cierto que los materiales ferroeléctricos más comunes son los cerámicos pues son los que dan lugar a una respuesta eléctrica más intensa bajo cierta perturbación mecánica; sin embargo, son frágiles se suelen procesar mediante métodos de alto coste. Por otro lado, los polímeros ferroeléctricos presentan buenas propiedades mecánicas, pueden ser procesados a temperaturas relativamente bajas, se pueden obtener con facilidad con formas complejas, son flexibles y pueden tener valores de rigidez dieléctrica relativamente altos [4, 5]. Por lo tanto, parece razonable pensar que la combinación de estos dos tipos de materiales ferroeléctricos (compuestos de polímero y cerámico) sería una buena manera de ajustar las propiedades electromecánicas en los materiales finales manteniendo la facilidad de procesamiento asociada al polímero.

El polifluoruro de vinilideno (PVDF) es un polímero termoplástico semicristalino con alta estabilidad térmica y química, siendo sus comportamientos piezoeléctrico y piroeléctrico probablemente sus características más importantes [6]. Sin embargo, dichas propiedades son altamente dependientes de su polimorfismo, siendo las fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  sus fases cristalinas más comunes. En concreto, la fase  $\alpha$ , sin respuesta piezoeléctrica, surge de la disposición especial de cadenas favorecida por la conformación *cis-trans* (TGTG'), en esta fase las cadenas moleculares están colocadas de dos en dos pero de manera opuesta, lo que hace que los momentos dipolares de las dos cadenas moleculares tengan signos opuestos y se anulen entre sí. La fase  $\beta$  surge de una disposición en la que todas las cadenas tienen una conformación *todo trans* (TTTT), dando lugar a un momento dipolar neto que produce las más altas propiedades electroactivas. La fase  $\gamma$  puede considerarse intermedia entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , su estructura conformacional ha sido definida como (TTTGTTTG') [7].

## CAPÍTULO II

La fase  $\alpha$  es generalmente la fase cristalina más dominante pues es la más estable desde un punto de vista termodinámico, sin embargo, la fase  $\beta$  es la más deseada debido a que tras la correspondiente polarización de los materiales da lugar a propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas superiores [8, 9]. Por otra lado, el  $\text{BaTiO}_3$  es un material dieléctrico común con muy alta permitividad eléctrica y respuesta piezoeléctrica en su estructura tetragonal [10]. Teniendo en cuenta que la respuesta piezoeléctrica en este material cerámico es justamente la opuesta a la del PVDF, su combinación en forma de materiales compuestos podría dar lugar a un gradiente de propiedades simplemente jugando con la forma de polarización de ambas fases por separado. Sin embargo, es posible que las propiedades modificadas finales conseguidas en estos materiales compuestos sean solo el resultado de cambios morfológicos o estructurales del polímero inducido por la simple presencia de las partículas. Por tanto, es necesario realizar un estudio profundo de dichos cambios con el fin de tener toda la información necesaria para finalmente comprender las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos.

Es razonable pensar que la dispersión uniforme de las partículas debe facilitar la tarea de interpretar los datos sobre la influencia que tiene la presencia de partículas en las propiedades de un polímero. Por este motivo, se han hecho numerosos intentos para distribuir de manera uniforme las partículas dentro de una matriz polimérica. Sin embargo, en general, cuando la relación entre la cantidad y el tamaño de las partículas es muy elevada pocas veces es posible obtener una dispersión uniforme. Recientemente ha sido posible preparar materiales utilizando molienda de bolas de alta energía (HEBM) con una dispersión eficiente de nanopartículas en diversos polímeros termoplásticos [11– 18]. En el caso de materiales nanocompuestos basados en PVDF, los métodos de preparación de los materiales finales más utilizados probablemente son el tratamiento con ultrasonidos de suspensiones de partículas en una disolución de PVDF con la posterior evaporación del disolvente (Casting) [19, 20]. Sin embargo, solo se muestran claras evidencias de dispersiones uniformes cuando se utilizan pequeñas cantidades de nanopartículas [21]. Además, el tipo de disolvente utilizado y las condiciones de evaporación pueden influir significativamente en la estructura y morfología del PVDF [22, 23] y esto podría ocultar la influencia real de las partículas. Debido a

## CAPÍTULO II

esto, existe la necesidad de explorar otros métodos de preparación de materiales nanocompuestos que permitan entender la verdadera influencia de la presencia de las partículas sobre la estructura y morfología del PVDF, evitando la influencia de otras variables, tales como, interacciones específicas con las pequeñas moléculas de un disolvente y condiciones de evaporación. Una opción para solventar este problema es la mezcla en estado fundido, pero en este caso se suelen formar agregados de partículas cuando se preparan nanocompuestos de PVDF [24].

En trabajo asociado a este capítulo se propone un nuevo método para la dispersión de las nanopartículas en PVDF, basado en el uso de molienda de bolas de alta energía, HEBM. Así mismo, se ha estudiado el efecto de la presencia de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> sobre la estructura, la morfología y el proceso de cristalización del PVDF. En particular, se profundizó en el estudio de la cristalización no isotérmica (proceso dinámico) y de la fusión del PVDF puro y materiales nanocompuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>. Con este propósito se consideraron dos variables: i) la velocidad de enfriamiento en el proceso de cristalización y ii) la cantidad de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. Finalmente, se llevó a cabo un análisis cinético profundo del proceso de cristalización del PVDF con el fin de comprender el mecanismo por el cual se obtiene una estructura concreta.

### **II.2. Parte Experimental**

#### II.2.1. Materiales

Como matriz polimérica se utilizó polifluoruro de vinilideno (PVDF), suministrado por sigma-Aldrich ( $M_n \sim 10,700$  y  $M_w \sim 27.500$  g/mol). Por otra parte, se utilizó como material de relleno en los materiales nanocompuestos partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> (pureza 99%, diámetro medio 200 nm y densidad 6.02 g/cm<sup>3</sup>), que se compraron a la empresa Nanostructured and Materials Inc.

## CAPÍTULO II

En la Figura II-1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido donde se puede apreciar el aspecto de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$ .

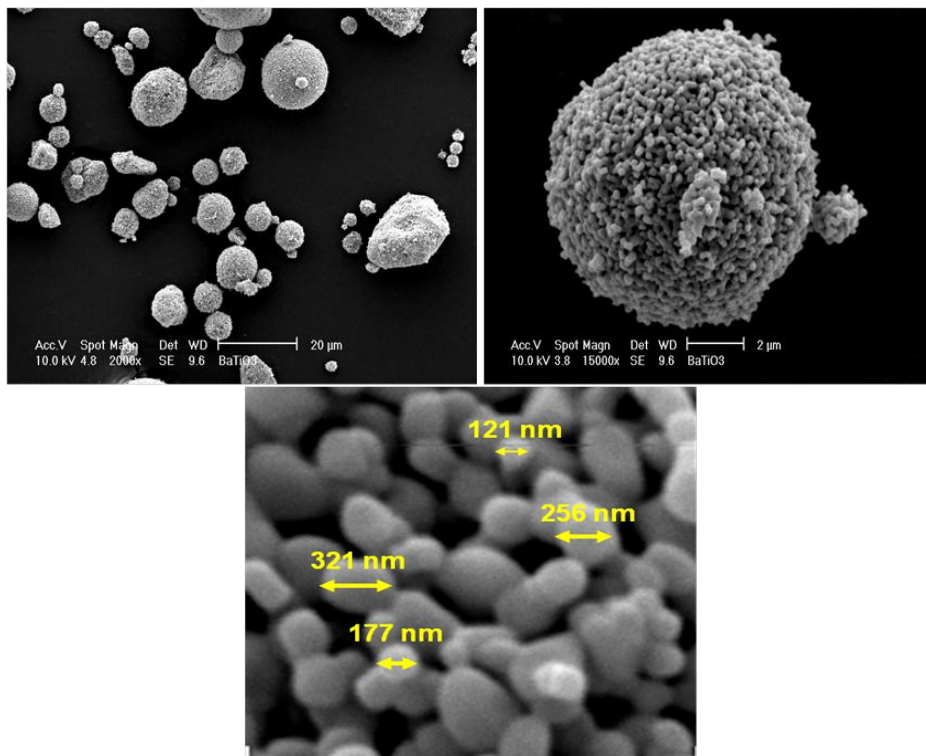


Figura II-1.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido donde se puede apreciar el aspecto de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  [25].

En estas imágenes podemos observar como las nanopartículas se encuentran formando agregados más o menos esféricos. Realizando un zoom en uno de los agregados, se puede estimar a través del uso de la escala asociada a las imágenes que el tamaño de las nanopartículas se encuentra en el rango especificado por el fabricante, una media de 200 nm.

### II.2.2 Preparación de las muestras

Los materiales compuestos fueron preparados de la siguiente manera: i) se trituraron granos de PVDF utilizando un molino MF 10 Basic Microfine. Se sumergieron aproximadamente 15 g de PVDF en nitrógeno líquido durante 5 minutos y posteriormente se trituraron a 3000 rpm durante 5 minutos. ii) Se prepararon materiales nanocompuestos en forma de polvo a partir del mezclado de PVDF con  $\text{BaTiO}_3$  bajo condiciones criogénicas

## CAPÍTULO II

mediante molienda de bolas de alta energía, HEBM. Se prepararon muestras en forma de polvo con diferentes composiciones en porcentaje en peso (%Wt): 0, 1, 5, 10 % de BaTiO<sub>3</sub>. Los códigos para identificar cada muestra fueron nombrados utilizando la siguiente secuencia: PVDF-XX-BT, donde XX indica el porcentaje en peso de BaTiO<sub>3</sub> dentro del PVDF. La molienda mecánica se realizó en un molino mezclador MM400 de la marca comercial RESTCH utilizando 15 bolas de acero inoxidable de 9 mm de diámetro. Las mezclas se sometieron a 1 h de molienda activa agitando el recipiente a 25 Hz. Durante la molienda, cada 5 minutos la muestra se dejaba reposar durante 15 minutos en nitrógeno líquido para asegurar las condiciones criogénicas.

### II.2.3 Técnicas

La dispersión de las partículas de titanato de bario dentro de la matriz polimérica, así como la morfología de los materiales compuestos preparados, se observaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30. Las muestras en forma de polvo fueron recubiertas de oro utilizando un método de deposición anódica convencional (sputtering) con el fin de evitar la acumulación de carga eléctrica en la superficie. Las imágenes se obtuvieron a partir de la señal recogida procedente de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE), respectivamente. Además, se llevó a cabo microanálisis en sitios específicos de la superficie mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDAX) utilizando un detector DX4i acoplado en el interior del microscopio.

Los procesos de cristalización no isotérmica y fusión del PVDF fueron estudiados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro Mettler Toledo 822e en atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo de 45 ml/min). Se ensayaron muestras de aproximadamente 5 mg realizando tres barridos. En el primero las muestras se calentaban desde 25 °C a 210 °C a una velocidad de calentamiento de 100 °C/min. Después de asegurar el borrado de la historia térmica en las muestras manteniéndolas a 210°C durante 10 minutos, se realizó un segundo barrido enfriando hasta 25 °C a diferentes velocidades de enfriamiento (1, 2, 5, 10 y 20 °C/min) para estudiar el proceso de cristalización no isotérmica. Finalmente, el tercer barrido se realizó calentando las muestras de 25 °C a 210 °C a una

## CAPÍTULO II

velocidad de 10 °C/min para estudiar el proceso de fusión de las muestras que anteriormente habían sido cristalizadas a diferentes velocidades de enfriamiento. Por tanto, por muestra, se obtuvieron once termogramas o curvas de DSC, uno asociado al borrado de la historia térmica, 5 correspondientes a los enfriamientos a 5 velocidades y los otros 5 corresponderían a los procesos de fusión.

Del enfriamiento y el posterior calentamiento se obtuvo información sobre los procesos de cristalización y fusión respectivamente, teniendo en cuenta dos variables: i) la velocidad de enfriamiento y ii) la cantidad de partículas. La difracción de rayos X se utilizó para identificar y analizar las diferentes fases cristalinas que aparecen en los materiales compuestos. Dichos estudios se llevaron a cabo teniendo en cuenta dos factores: i) velocidad de enfriamiento y ii) presencia de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips X'Pert con rendijas de difracción y antidespersión de 1°, contador proporcional, filtro de Ni y radiación de K $\alpha$ (Cu) con una longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , a un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA. Las medidas se tomaron con ángulo de barrido de 2 $\theta$  entre 10° y 50°.

### II.2.4 Consideraciones analíticas

La fracción cristalina o el grado de cristalinidad,  $X_c$ , se calculó a partir de la entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , utilizando la expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0(1-x)} \quad (\text{II-1})$$

Donde  $x$  es la fracción en términos de masa de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> y  $\Delta H_m^0$  es la entalpía de fusión para el PVDF completamente puro o cristalizado al 100% ( $X_c = 1$ ),  $\Delta H_m^0 = 104.6 \text{ J/g}$  [26].

Para describir y estudiar la cinética de cristalización no isotérmica de polímeros se han utilizado hasta la fecha varios métodos analíticos. La mayoría de ellos se basan en la ecuación de Avrami [27, 28]

$$X_t = 1 - \exp(Z_t \cdot t^n) \quad (\text{II-2})$$



$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \cdot \ln t + \ln Z_t \quad (\text{II-3})$$

Donde  $X_t$  es el grado de cristalinidad o la fracción del material cristalizado (en términos de peso) a un tiempo de cristalización,  $t$ ,  $n$  es el exponente de Avrami que depende del tipo de nucleación y crecimiento del cristal y  $Z_t$  es la tasa constante de crecimiento que depende de la nucleación y crecimiento del cristal. Sin embargo, la ecuación de Avrami fue deducida para un proceso de cristalización isotérmica y en principio no debería utilizarse para ajustar los datos obtenidos en experimentos no isotérmicos o dinámicos. Por esta razón, varios investigadores han tratado de modificar la ecuación con el fin de poder utilizarla para explicar la cristalización bajo condiciones cercanas de los procesos de fabricación o condiciones no isotérmicas. Por ejemplo, Jeziorny [29] modificó las ecuaciones (2) y (3) corrigiendo el valor de  $Z_t$  por  $Z_c$ , considerando que  $Z_c$  depende de la velocidad de enfriamiento,  $\Phi$ , de la siguiente manera:

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi \quad (\text{II-4})$$

Por otra parte, Ozawa modificó la ecuación de Avrami para procesos de cristalización no isotérmicos [30], suponiendo que el proceso se puede considerar que está formado por un número infinito de pasos isotérmicos.

Según la teoría de Ozawa el grado de cristalinidad puede ser expresado como:

$$X_t = 1 - \exp(-K(T)/\Phi^m) \quad (\text{II-5})$$

Donde  $m$  es el exponente de Ozawa, que depende de la dimensión de crecimiento del cristal y  $K(T)$  es la función de enfriamiento.

Combinando las ecuaciones de Avrami y Ozawa, Liu y colaboradores [31] propusieron otra expresión para analizar los datos obtenidos a partir de experimentos no isotérmicos.

$$\ln \Phi = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (\text{II-6})$$

## CAPÍTULO II

Donde el parámetro  $F(T)$  es igual a  $[K(T)/Zt]^{1/m}$  y  $\alpha$  es la relación entre el exponente de Avrami,  $n$ , y el exponente de Ozawa,  $m$ , ( $\alpha = n/m$ ).  $F(T)$  se refiere al valor de la velocidad de enfriamiento que se debe seleccionar dentro de una unidad de tiempo de cristalización cuando los sistemas de medición alcanzan un cierto grado de cristalinidad. La ecuación II-6 tiene la forma de una ecuación de una línea recta. Por tanto, se debería cumplir que si se representa el  $\ln \Phi$  frente al  $\ln t$  los datos deberían ajustarse a una línea recta cuya pendiente sería  $-\alpha$  y ordenada en el origen  $\ln F(T)$ .

Por otro parte, suponiendo que el mecanismo de cristalización no cambia durante la cristalización se han propuesto diferentes maneras de analizar la cinética con objeto de obtener finalmente la energía de activación del proceso,  $E_a$  (definida como la energía necesaria para el transporte de segmentos de polímeros a la superficie del cristal en crecimiento). Es posible estimar la  $E_a$  mediante la utilización de la fórmula propuesta por Kissinger [32], a partir de los valores de la temperatura en la que el proceso de cristalización es más rápido,  $T_p$ , o de la temperatura asociada al pico de cristalización medido por DSC, a diferentes velocidades de enfriamiento.

$$\frac{d[\ln(-\frac{\Phi}{T_p^2})]}{d(\frac{1}{T_p})} = \frac{E_a}{R} \quad (II-7)$$

Donde  $R$  es la constante general de los gases. Por tanto, al representar el  $\ln (\Phi/T_p^2)$  frente a  $(1/T_p)$  se debería obtener una línea recta de cuya pendiente se conseguiría la  $E_a$ .

### II.3. Resultados y discusión

#### Morfología y dispersión de las partículas de BaTiO<sub>3</sub>

A partir de la molienda criogénica se obtuvieron materiales en forma de polvo. Estos materiales fueron inspeccionados mediante microscopía electrónica de barrido, SEM. Las imágenes obtenidas a partir de electrones retrodispersados, BSE, a bajos aumentos se pueden observar en la Figura II-2. En principio, cuando la molienda se lleva a cabo a la temperatura de nitrógeno líquido, muy por debajo de la transición vítrea del PVDF (-35°C) [33], el polímero debería tener un comportamiento frágil, sin embargo, se pueden observar detalles claros de una deformación plástica pues se ven líneas derivadas de flujo plástico (Figura II-2).

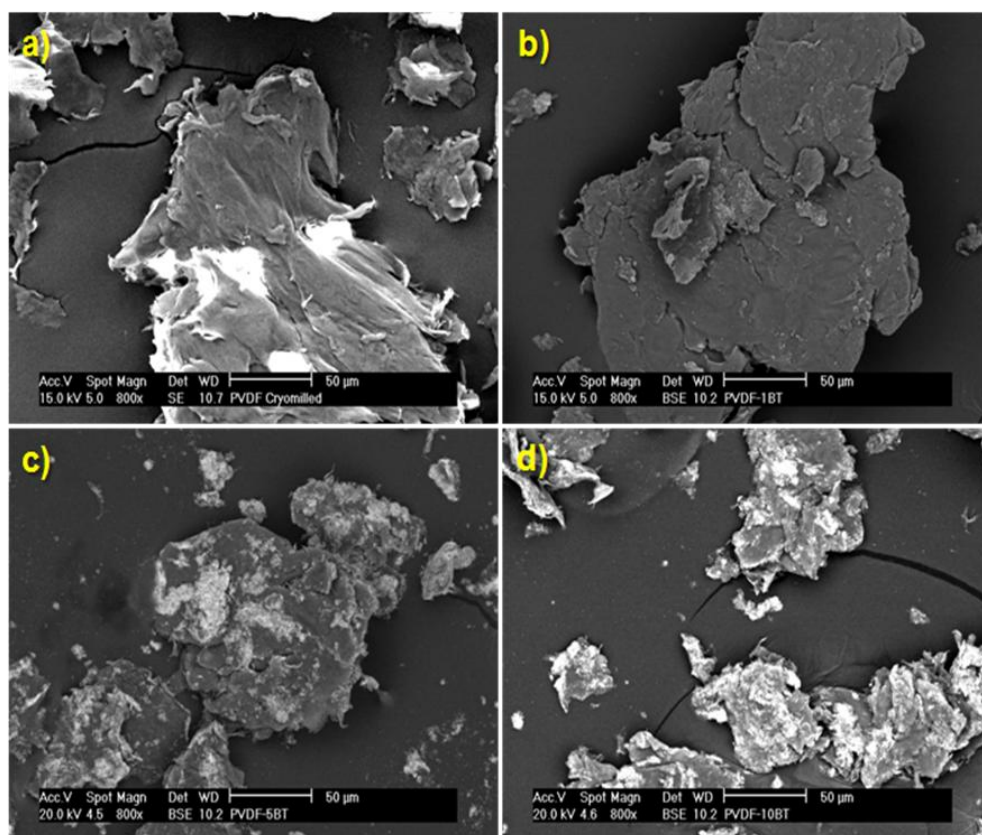


Figura II-2.- Imágenes de SEM de las muestra molidas bajo estudio: a) PVDF; b) PVDF-1BT; c) PVDF-5BT y d) PVDF-10BT.

## CAPÍTULO II

Por otro lado, en el caso de los materiales compuestos (Figuras II-2 y II-3) se observa una matriz gris con pequeñas regiones circulares brillantes uniformemente dispersas. Además, el diámetro medio medido de esos círculos brillantes se encuentra dentro del intervalo que va de 200 a 250 nm. Todos estos resultados señalan que dichas regiones circulares son partículas de  $\text{BaTiO}_3$  uniformemente dispersas en el polímero PVDF representado por la matriz gris. De hecho, el microanálisis realizado por espectroscopía de energía dispersa de rayos X sobre las regiones más brillantes mostró una alta concentración de bario y titanato que permitió confirmar la asignación hecha de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  como las esferas brillantes (Ver Figura II-4). Estos resultados sugieren que en el proceso de mezcla partícula-polímero mediante molienda criogénica, las bolas de material extremadamente duro imparte importantes fuerzas de cizalla a los materiales permitiendo incrustar al azar las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  dentro del polímero para finalmente obtener dispersiones uniformes.

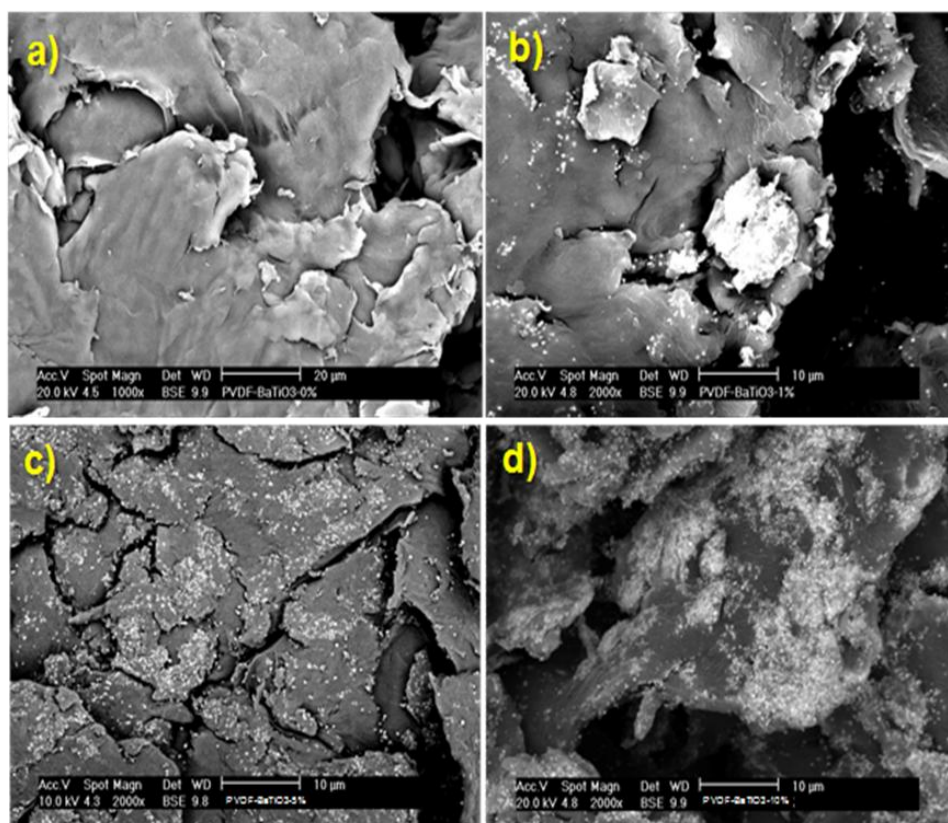


Figura II-3.- Imágenes de SEM obtenidas por BSE de las muestras molidas bajo estudio: a) PVDF-0BT; b) PVDF-1BT; c) PVDF-5BT y d) PVDF-10BT.

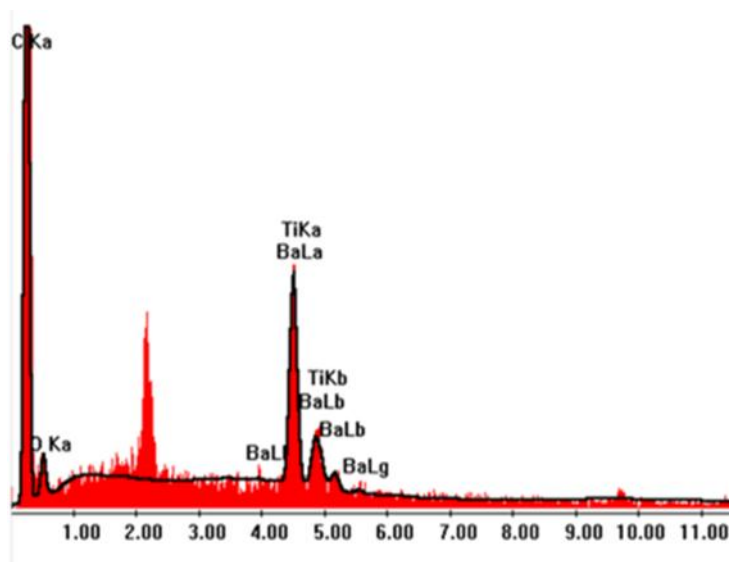


Figura II-4.- Espectros de rayos X asociados a microanálisis llevados a cabo en regiones brillantes.

En la Figura II-5 se presentan las curvas de DSC que muestran las exotermas de cristalización del PVDF en el PVDF puro y en los materiales compuestos. Se observa claramente como el proceso de cristalización está compuesto por un solo pico exotérmico y que cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento más baja es la temperatura en la cual el proceso de cristalización es más rápido,  $T_p$ , (el valor de estas temperaturas en los picos de cristalización se pueden observar en la Tabla II-1). Este resultado muestra el carácter cinético del proceso y evidencia el fenómeno denominado subenfriamiento. Además, se observa como existe una tendencia a aumentar la temperatura de cristalización,  $T_p$ , a medida que el contenido de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  aumenta (Tabla II-1). Parece que la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  favorece la cristalización ejerciendo un efecto de nucleación que permite empezar antes la cristalización a temperaturas altas.

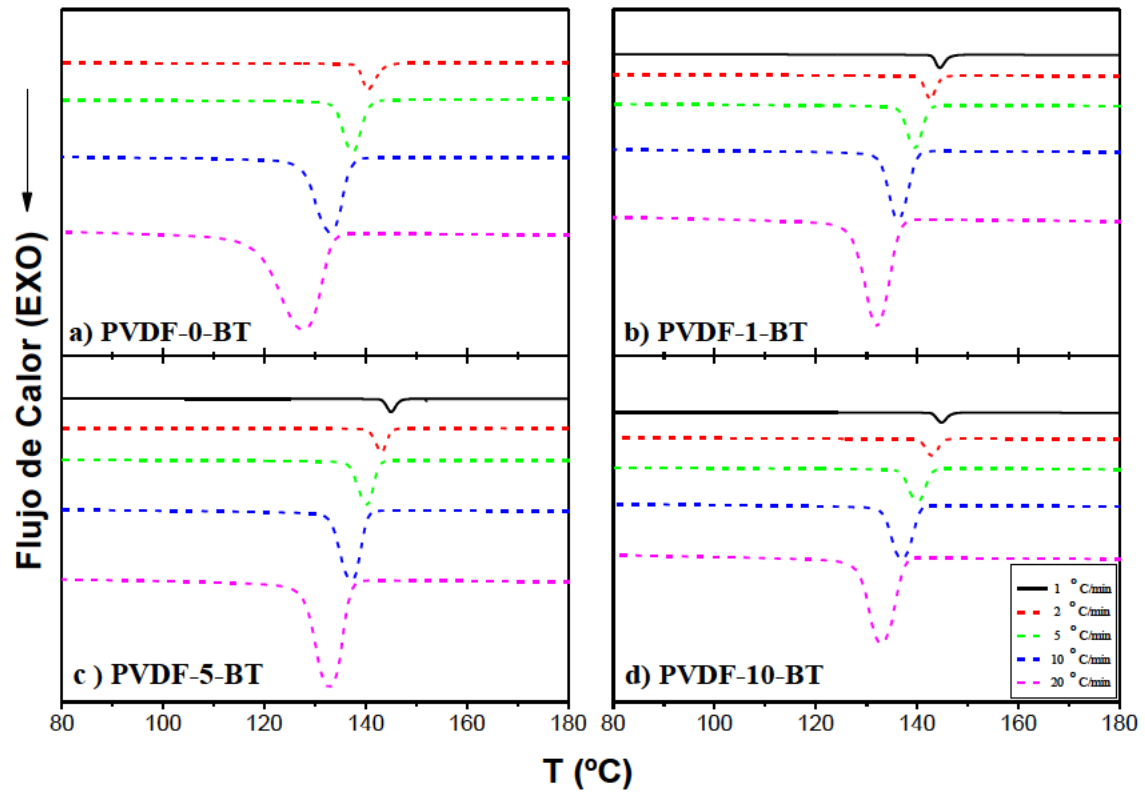


Figura II-5.-. Termogramas obtenidos por DSC correspondientes a la cristalización no-isotérmica del PVDF y de los materiales compuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> a diferentes velocidades de enfriamiento.

## CAPÍTULO II

Tabla II-1.- Datos extraídos de los termogramas de cristalización no-isotérmica para todas las muestras bajo estudios a diferentes velocidades de enfriamiento.

Muestra	Velocidad de Enfriamiento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_c$ (%)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)
PVDF-0-BT	2	140,7	42	44	170,4	50
	5	137,3	47	49	169,8	48
	10	132,8	48	50	169,6	49
	20	127,0	47	49	170,3	47
PVDF-1-BT	1	144,5	44	46	167,8	66
	2	142,5	48	51	167,3	64
	5	139,7	52	54	167,3	62
	10	136,2	52	54	166,7	61
	20	132,0	51	54	166,8	58
PVDF-5-BT	1	145,5	50	52	167,5	52
	2	143,2	54	57	166,8	49
	5	140,2	53	56	166,5	53
	10	137,2	52	54	165,5	51
	20	132,7	51	53	164,8	42
PVDF-10 BT	1	145,0	53	55	166,9	61
	2	143,3	56	56	166,5	60
	5	140,4	55	57	166,0	60
	10	136,8	52	55	165,2	58
	20	133,0	50	52	164,5	54

Por otro lado, el comportamiento de la fusión del PVDF puro y del PVDF en los materiales compuestos PVDF/BaTiO<sub>3</sub> bajo estudio se muestran en la Figura II-6. Se puede observar que los picos son más anchos cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento del tratamiento térmico anterior. Además, este efecto se ve potenciado con la adición de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. De hecho, en los casos anteriores se observa una nueva contribución a la fusión a temperaturas más bajas.



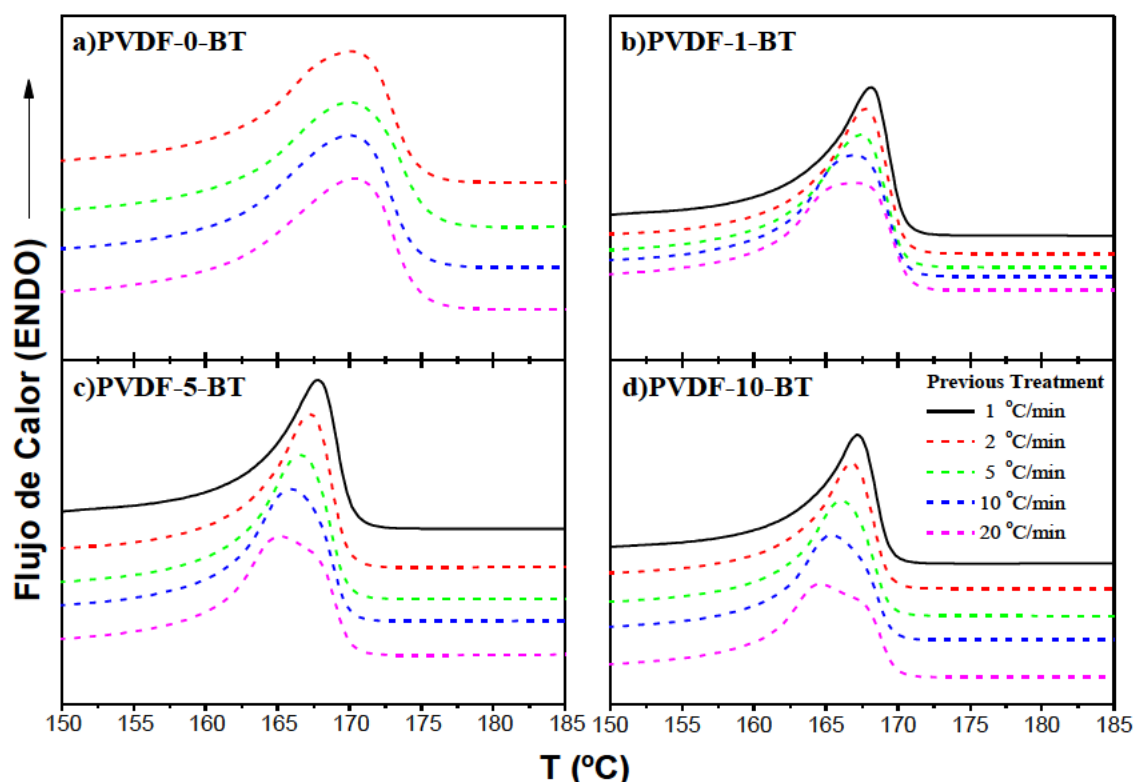


Figura II-6.-. Curvas de Fusión obtenidas por DSC a 10 °C/min para el PVDF puro y los materiales compuestos después de diferentes tratamientos de cristalización no-isotérmica.

Por consiguiente, cuando el enfriamiento anterior se lleva a cabo a velocidades mayores, los materiales compuestos de matriz de PVDF sometidos a estudio muestran un proceso de fusión bimodal, en el cual la contribución a bajas temperaturas aumenta con el contenido de partículas de BaTiO<sub>3</sub> (ver Figura II-6). Hasta el momento son diversas las interpretaciones hechas sobre el origen de procesos de fusión múltiple observados en otros sistemas, no obstante, en términos generales se podrían agrupar en tres: i) existencia de diferentes estructuras cristalinas [34, 35]; ii) aparición de diferentes morfologías [36] y iii) existencia de una cristalización rápida que puede producir pequeños cristales imperfectos que funden y recrystalizan durante el calentamiento para formar cristales gruesos menos imperfectos y luego fundir a temperaturas más altas.

De resultados obtenidos mediante microscopia de Fuerza atómica (AFM) se ha demostrado que la relación de aspecto de las lamelas de PVDF aumenta con la cantidad de partículas de BaTiO<sub>3</sub> en muestras molidas



criogénicamente y procesas en forma de películas [37]. Por tanto, esta podría ser una buena evidencia de los cambios observados en el comportamiento térmico de los materiales bajo estudio.

Por otra parte, los experimentos de difracción de rayos X que se hicieron no muestran ninguna diferencia apreciable en la contribución relativa de las distintas fases cristalinas del PVDF cuando se cambia la velocidad de enfriamiento o la cantidad de partículas de BaTiO<sub>3</sub> (ver Figura II-7). Aquí es interesante destacar que cuando las partículas de BaTiO<sub>3</sub> están dentro del PVDF, a parte de sus esperados picos de difracción, se observa la división en torno a 45° (45° y 45,5°) que es típica de la estructura tetragonal y que se asocia a los planos (002) y (200) que provienen de la distorsión de la celda cúbica [25] de acuerdo a la tabla JCPDS # 5-526. Estos resultados aseguran que el proceso de molienda no altera la estructura del BaTiO<sub>3</sub> de partida por lo que dicho material debería conservar sus propiedades piezoeléctricas.

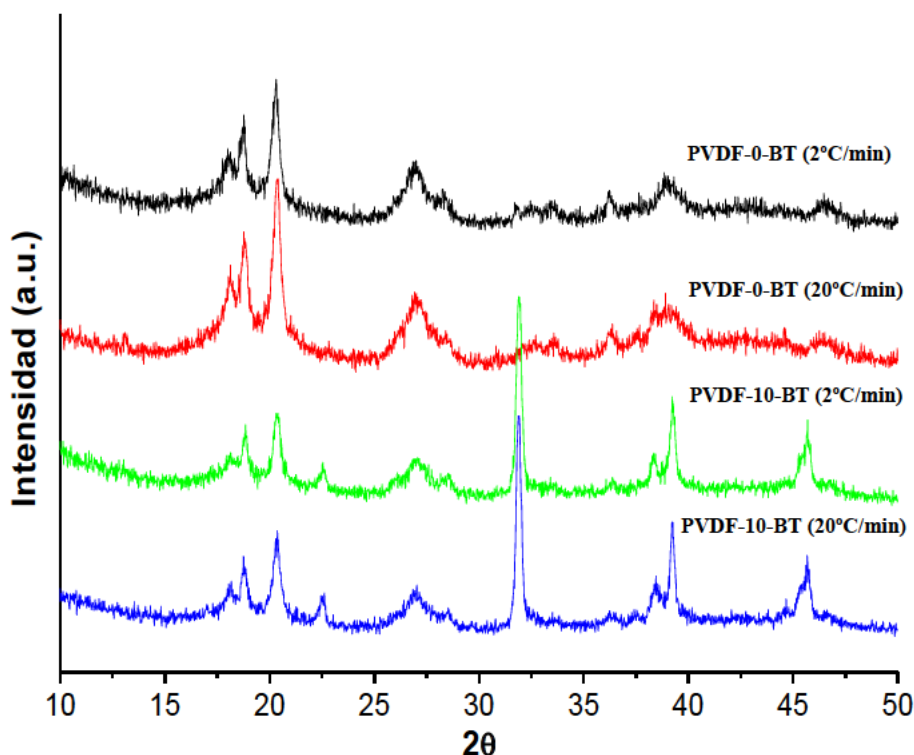


Figura II-7.-. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de PVDF y de material compuesto de matriz de PVDF con 10% en peso de partículas de BaTiO<sub>3</sub> preparadas por enfriamiento a 2 y 20 °C/min respectivamente.

## CAPÍTULO II

Por tanto, dos parecen ser las explicaciones más plausibles en relación al proceso de fusión múltiple observado: el primero considera que mezclas cargadas con mayor cantidad de BaTiO<sub>3</sub> al cristalizar rápidamente podrían producir pequeños cristales imperfectos que durante el calentamiento fundirían y recrystalizarían para formar cristales gruesos menos imperfectos que posteriormente fundirían a temperaturas más altas. El segundo se basa en los resultados de AFM sobre morfología [37]. La existencia de múltiples endotermas puede ser interpretada teniendo en cuenta que el tamaño de las esferulitas y/o lamelas (morfología) depende de la velocidad de enfriamiento y de la presencia de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. Un proceso de cristalización más lento puede implicar más tiempo de difusión para las cadenas macromoleculares, favoreciendo el crecimiento de los cristalitas (lamelas) y, por lo tanto, su homogeneidad en términos de tamaños (distribución de temperaturas de fusión cortas). Por consiguiente, la adición de partículas de BaTiO<sub>3</sub> podría promover la nucleación heterogénea y el crecimiento dando lugar a un proceso de cristalización más rápido con una distribución más amplia o incluso multimodal del tamaño de los cristalitas lo que implicaría una distribución más amplia para las temperaturas de fusión [20].

La entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se obtuvieron a partir de la integración del pico exotérmico y de la temperatura para la cual la velocidad de cristalización es máxima respectivamente, mientras que los puntos de fusión ( $T_m$ ) se obtuvieron de los picos de las curvas de calentamiento de DSC. En la Tabla II-1 se encuentran recogidos todos estos datos así como el grado de cristalización ( $X_c$ ) de todas las muestras bajo estudio (composiciones diferentes en fracción en peso). A medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, el valor de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se desplaza a temperaturas más bajas tanto en el PVDF puro como en los materiales compuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>. Este resultado sugiere que cuanto menor es la velocidad de enfriamiento, antes ocurre la cristalización. Para los polímeros semicristalinos generalmente se acepta que cuando se enfrían rápidamente la masa fundida requiere más subenfriamiento (temperatura más baja) para iniciar la cristalización [31,38]. Por otra lado, independientemente de la velocidad de enfriamiento, la incorporación de partículas de BaTiO<sub>3</sub> conduce a un incremento de alrededor de 4 °C de la temperatura de

## CAPÍTULO II

cristalización ( $T_c$ ) o menos subenfriamiento, lo que induce a pensar que se potencia el efecto nucleante.

Además, se observa claramente que la cristalinidad del PVDF aumenta con la incorporación de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  (ver Tabla II-1). El incremento máximo del  $X_c$  fue cercano al 14% para el material compuesto por PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  cristalizado a 2 °C/min y con mayor contenido en partículas (muestra PVDF-10-BT). Puede que las partículas submicrométricas afecten el comportamiento de la cristalización, participando, ya sea en la nucleación y/o en las etapas de crecimiento del cristal [39,40].

A parte de lo anterior, con el fin de tener más información sobre el mecanismo del proceso de cristalización del PVDF se debe estudiar la evolución de la cristalinidad en del tiempo. La cristalinidad relativa o grado de cristalinidad para un cierto tiempo de cristalización ( $X_t$ ) se obtuvo usando la siguiente ecuación [41]:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t H_c dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} H_c dt} \quad (\text{II-8})$$

Donde  $t_0$  y  $t_\infty$  son los tiempos de inicio y final del proceso de cristalización respectivamente y  $H_c$  es la entalpía de cristalización dependiente del tiempo. El gráfico del grado de cristalinidad ( $X_t$ ) en función del tiempo para todas las muestras bajo estudio se muestra en la Figura II-8.

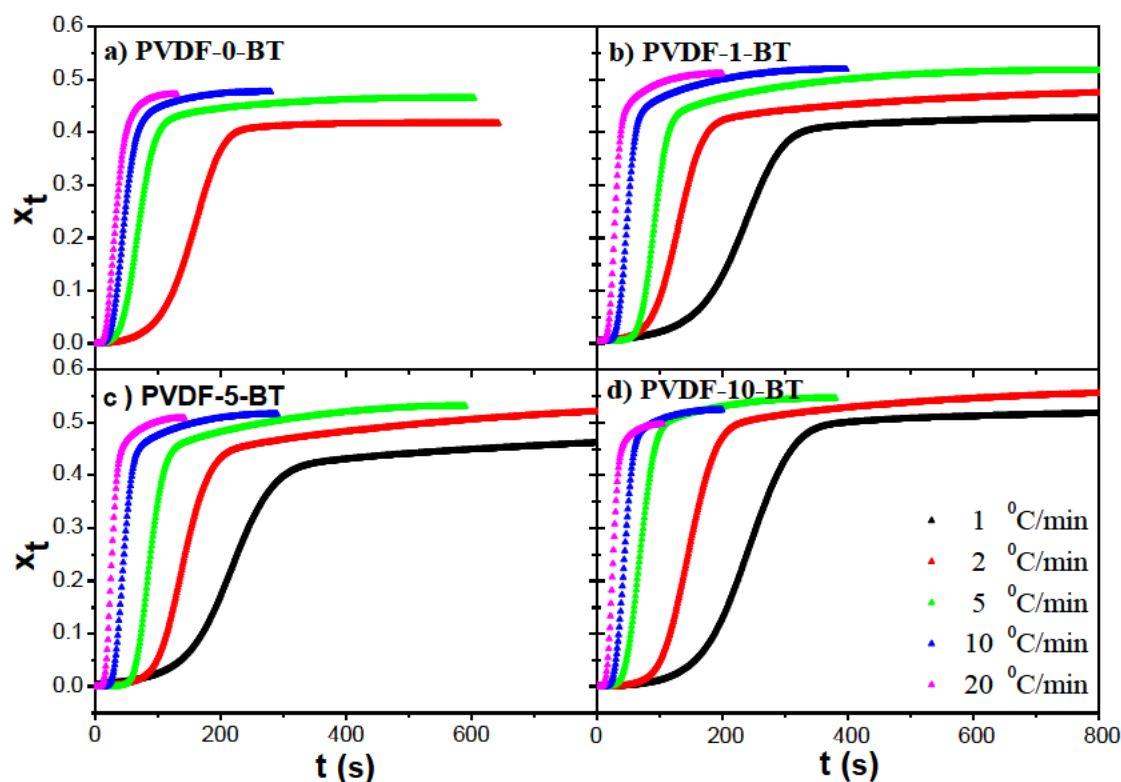


Figura II-8.- Grado de cristalinidad del PVDF en función del tiempo para el PVDF puro y los materiales nanocompuestos a diferentes velocidades de enfriamiento.

Para todos los casos se obtuvieron perfiles sigmoidales típicos. Teniendo en cuenta la velocidad de enfriamiento se pueden hacer dos observaciones principales al aumentar dicha velocidad: i) la velocidad de cristalización aumenta y ii) en general, el grado de cristalización a tiempos infinitos de cristalización aumenta (Tabla II-1), aunque esta tendencia parece cambiar cuando la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  aumenta. El primer resultado es el que cualquiera podría esperar ya que las temperaturas requeridas para la cristalización se alcanzan más rápido. La segunda observación podría interpretarse considerando que el mecanismo de nucleación no es dependiente de la velocidad de enfriamiento, obteniendo cantidades más elevadas de cristales simplemente porque el proceso ha sido más rápido.

Por otro lado, se pueden hacer dos observaciones principales cuando se considera la cantidad de partículas: i) en general, para cualquier velocidad de enfriamiento el grado de cristalinidad final aumenta con la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  y ii) en presencia de partículas el grado de cristalinidad final comienza a disminuir a un cierto valor de velocidad de enfriamiento. El primer resultado se puede interpretar considerando un

efecto de nucleación ejercido por la presencia de partículas de BaTiO<sub>3</sub> que favorece la obtención de mayor fracción de cristales a tiempos más cortos [42]. El segundo resultado puede ser debido a que aparece un alto número de núcleos de cristalización que facilita la aparición de más esferulitas, conduciendo a la generación de más fase amorfa entre ellas (en general, la fase amorfa se puede encontrar tanto en las regiones interesferulíticas como en las regiones interlamelares).

### Cinética de Cristalización

Para tener en cuenta las condiciones de cristalización no isotérmica de los experimentos, el análisis de la cinética de cristalización del PVDF en función del contenido partículas de BaTiO<sub>3</sub> se realizó utilizando un modelo de Avrami modificado. Se ha representado el doble logaritmo  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  frente al logaritmo neperiano del tiempo de cristalización,  $\ln t$  (ver Figura II-9). Las curvas obtenidas fueron analizadas teniendo en cuenta tres pendientes diferentes en cada sección lineal observada, por lo tanto, el proceso de cristalización podría describirse mediante tres tramos: A, B y C [14].

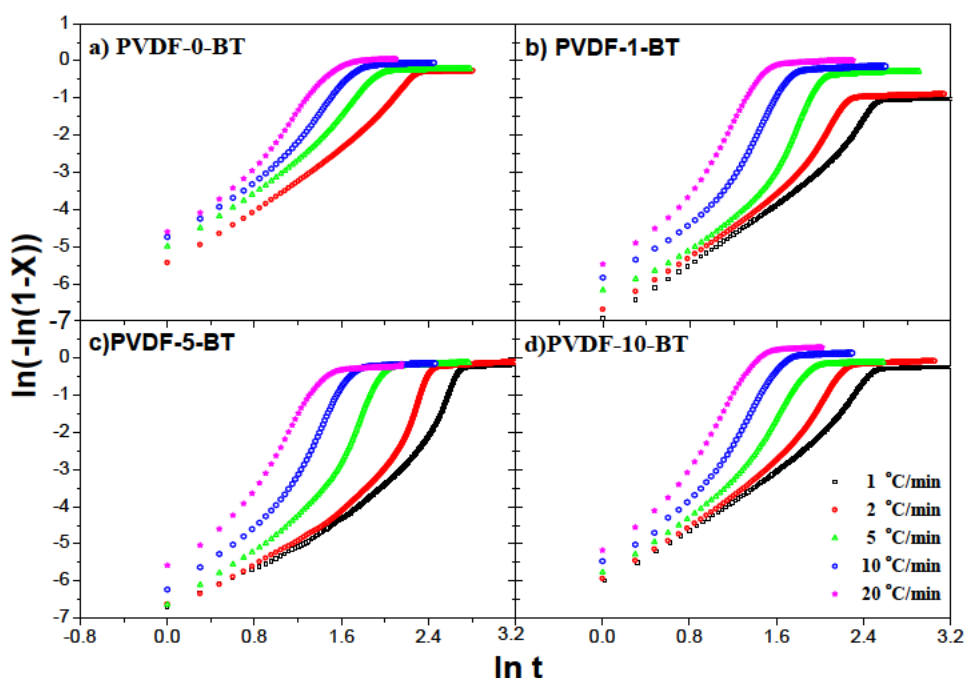


Figura II-9.-. Representaciones de Avrami para todas las muestras bajo estudio a diferentes velocidades de enfriamiento.

## CAPÍTULO II

De las pendientes y ordenadas en el origen y utilizando la ecuación (II-4), se obtuvieron los valores del exponente de Avrami ( $n$ ) y el parámetro de velocidad de cristalización corregido,  $Z_c$ , propuesto por Jeziorny [29] ver Tabla II-2. Los coeficientes de regresión lineal estaban cerca de 0,999 para todos los casos.

Tabla II-2.- Parámetros cinéticos de cristalización no-isotérmica del PVDF puro y de los materiales compuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> obtenidos del análisis de Avrami.

Muestra	V.enfriamiento (°Cmin <sup>-1</sup> )	$n_A$	$Z_{cA} \times 10^3$	$n_B$	$Z_{cB} \times 10^3$
PVDF-0-BT	2	2,0	60,3	3,0	24,9
	5	2,2	351	3,6	238
	10	2,1	610	3,9	501
	20	2,5	784	4,3	325
PVDF-1-BT	1	2,0	0,80	2,6	0,30
	2	2,1	30,3	3,1	13,4
	5	2,1	254	4,1	159
	10	2,4	520	4,2	453
	20	2,8	729	4,3	701
PVDF-5-BT	1	1,9	0,70	2,7	0,10
	2	1,7	30,4	3,1	10,5
	5	2,3	231	3,9	162
	10	2,4	521	3,9	455
	20	2,8	745	4,0	714
PVDF-10-BT	1	2,0	1,8	2,9	0,40
	2	2,2	41,4	4,0	9,50
	5	2,3	296	4,0	195
	10	2,8	547	4,0	488
	20	2,8	762	4,1	733

Aquí se debe tener en cuenta que en una cristalización no-isotérmica  $n$  podría no tener el mismo significado físico que en una cristalización isotérmica. Es bien conocido que el modelo de Avrami no ajusta por completo los datos de cristalización, ya que, entre otras razones, pueden



## CAPÍTULO II

ocurrir cambios en el mecanismo de cristalización durante todo el proceso, como la aparición de los diferentes regímenes o tramos sugeridos (ver Figura II-9). A lo largo del tramo A, el exponente de Avrami ( $n_A$ ), se ajustó a valores que van de 2 a 2,5, que generalmente se asocia a un proceso de nucleación heterogénea en dos dimensiones con crecimiento laminar ( $n=2$ ) o la saturación de zonas, ya que, puede dar lugar a valores de  $n$  de 1, 2 ó 3 para la superficie, bordes y zonas puntuales respectivamente. Además, si la distribución de puntos de nucleación no es al azar y hay un crecimiento esferulítico en tres dimensiones entonces  $n$  suele ser igual a 3 [43]. Por otra parte, cuando se considera la región B, los valores del exponente de Avrami ( $n_B$ ) se encuentran entre 3 y 4. Estos valores de  $n$  normalmente se asocian a un crecimiento del cristal en tres dimensiones heterogéneo ( $n=3$ ) u homogéneo ( $n=4$ ). De hecho, en esta etapa de cristalización (región B) se pueden suponer mayores subenfriamientos lo que debería inducir una nucleación homogénea o atérmica que, a su vez, también se ve favorecida cuando la velocidad de enfriamiento aumenta. Sin embargo, siempre es necesario tener mucho cuidado con estas interpretaciones, ya que, la geometría asociada al proceso de cristalización no se puede deducir con certeza de los valores del exponente de Avrami.

Asistiendo a los valores de  $Z_c$  se puede decir que a una velocidad de enfriamiento particular, la velocidad de cristalización, en general, no muestra una clara tendencia con la adición de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ . Sin embargo,  $Z_c$  aumenta cuando la velocidad de enfriamiento aumenta. Estos resultados sugieren que el efecto de nucleación de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  no está afectando considerablemente la velocidad de cristalización global.

Por otro lado, se consideró un enfoque diferente para describir el proceso de cristalización no-isotérmica a través del uso de la ecuación (II-6) (Liu y Otros) [31]. Los resultados son mostrados en la Figura II-10 representando  $\ln \Phi$  vs.  $\ln t$  (en este caso sólo se muestra el resultado para la muestra de PVDF-10-BT pues el resto de materiales dieron resultados similares).

## CAPÍTULO II

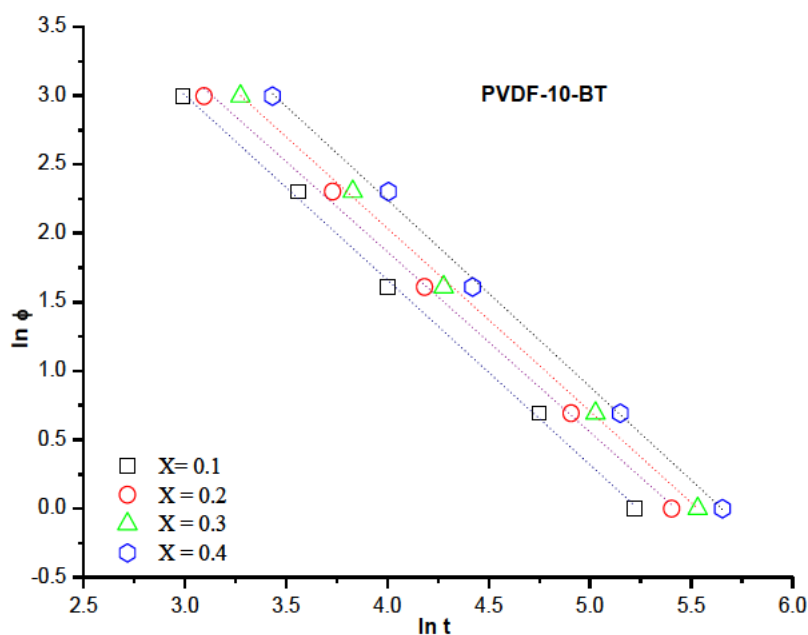


Figura II-10.- Gráficos de  $\ln \Phi$  vs  $\ln t$  para la muestra de PVDF-10-BT para diferentes grados de cristalinidad ( $X_t$ ).

Para un grado de cristalinidad concreto se puede observar una relación lineal entre ambos parámetros  $\ln \Phi$  y  $\ln t$ . El parámetro cinético  $F(T)$  y los valores de  $\alpha$  se pueden obtener a partir de la ordenada en el origen y de la pendiente respectivamente (ver Tabla II-3)

Tabla II-3.- Parámetros cinéticos de cristalización no- isotérmica obtenidos a partir del análisis basado sobre el enfoque de Liu y otros. [31]

Muestra	Parámetros	10%	20%	30%	40%
PVDF-0-BT	$\alpha$	1,4	1,4	1,4	1,5
	$F(T)$	7,1	7,5	8,1	8,5
	$r^2$	0,969	0,971	0,965	0,970
PVDF-1-BT	$\alpha$	1,3	1,3	1,3	1,3
	$F(T)$	7,2	7,2	7,3	7,7
	$r^2$	0,993	0,992	0,994	0,996
PVDF-5-BT	$\alpha$	1,0	1,0	1,1	1,1
	$F(T)$	5,8	6,2	6,5	6,7
	$r^2$	0,996	0,990	0,999	0,998
PVDF-10-BT	$\alpha$	1,3	1,3	1,3	1,4
	$F(T)$	7,0	7,1	7,3	7,7
	$r^2$	0,998	0,997	0,999	0,999



## CAPÍTULO II

Los valores de  $F(T)$  aumentan con el aumento en el grado de cristalinidad relativa indicando que el mecanismo de cristalización parece cambiar a lo largo del proceso. Además, los valores de  $F(T)$  son más bajos con la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  como se ha indicado para otros polímeros semicristalinos cargados de partículas [44], lo que indica que los materiales compuestos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  cristalizan más rápido que el PVDF puro. Sin embargo, un proceso más rápido no significa necesariamente una cristalización favorecida energéticamente. Por lo tanto, se debe obtener la energía de activación o, al menos, una energía de activación aparente con el fin de tener alguna información adicional sobre el mecanismo del proceso de cristalización del PVDF bajo la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ .

Para ello se utilizó el enfoque analítico de Kissinger [32]. Con él se pudieron obtener energías de activación aparente,  $E_a$ , del proceso de cristalización del PVDF en todas las muestras bajo estudio (ver Tabla II-4).

Tabla II-4.- Energías de activación aparente,  $E_a$ , para la cristalización no-isotérmica del PVDF y de los materiales compuestos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ .

<b>Muestra</b>	<b>Energía de Activación (<math>\text{kJmol}^{-1}</math>)</b>
PVDF-0-BT	$247 \pm 33$
PVDF-1-BT	$342 \pm 32$
PVDF-5-BT	$348 \pm 37$
PVDF-10-BT	$357 \pm 35$

Se puede observar que la adición de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  aumenta la energía de activación de cristalización. Además, sin tener en cuenta el error, parece que cuanto mayor es el contenido de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ , mayor es la energía de activación,  $E_a$ .

Estos resultados señalan que la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  dificulta energéticamente la cristalización del PVDF; en otras palabras, la introducción de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  conduce a un proceso de cristalización controlada por un mecanismo con energía de activación

claramente más alta. En principio, el proceso de cristalización del PVDF se puede explicar mediante la consideración de dos contribuciones, nucleación y crecimiento del cristal. Cuando la nucleación homogénea es la dominante se espera un mecanismo general basado en la mezcla de nucleación y crecimiento de cristales, ya que, la nucleación se produce a lo largo de todo el proceso de cristalización. Por el contrario, cuando la nucleación heterogénea es más importante, se debe considerar un mecanismo controlado por el crecimiento del cristal. En el último caso, en solo un corto periodo de tiempo, al comienzo del proceso de cristalización, el proceso debe estar controlado por la nucleación. Este razonamiento indicaría que, aunque el crecimiento del cristal es energéticamente desfavorable (energía de activación más alta) la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  debe inducir una más rápida generación de semillas de cristales y por consiguiente una cristalización global más rápida como así se observó.

### **II.4. Conclusiones**

Se llevó a cabo un profundo estudio calorimétrico de la cristalización y del proceso de fusión del PVDF y de materiales compuestos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ . Se estudió la influencia de dos variables sobre la estructura y el proceso de cristalización del PVDF: i) la velocidad de enfriamiento y ii) la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$ . Una cristalización más lenta mostró una distribución de temperaturas de fusión que puede explicarse considerando más tiempo para que las cadenas moleculares se difundan, favoreciendo el crecimiento de las lamelas cristalinas y, por tanto, la homogeneidad de tamaños. Por otro lado, la adición de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  podría promover la nucleación heterogénea y crecimiento conduciendo a un proceso de cristalización más rápido, con una distribución más ancha o incluso multimodal de tamaño de los cristallitos dando lugar a una distribución de temperaturas de fusión más amplias. Finalmente, se consideró un mecanismo cristalización basado en la nucleación y crecimiento de cristales. Bajo las condiciones de cristalización estudiadas la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  parece favorecer una nucleación atérmica lo que aumenta la fracción de cristales en tiempos más cortos, aunque al parecer el proceso global de cristalización se encuentra energéticamente desfavorecido.

## Referencias

- [1] L. Liu, Z. Qi, y X. Zhu, «Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, n.º 7, pp. 1133-1138, feb. 1999.
- [2] L. Madaleno, J. Schjødt-Thomsen, y J. C. Pinto, «Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n.º 5, pp. 804-814, may 2010.
- [3] C.-W. Tang, B. Li, L. Sun, B. Lively, y W.-H. Zhong, «The effects of nanofillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF nanocomposites», *Eur. Polym. J.*, vol. 48, n.º 6, pp. 1062-1072, jun. 2012.
- [4] J. Kułek, I. Szafraniak, B. Hilczer, y M. Połomska, «Dielectric and pyroelectric response of PVDF loaded with BaTiO<sub>3</sub> obtained by mechanosynthesis», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n.º 47-51, pp. 4448-4452, dic. 2007.
- [5] R. G. Jr, M. Cestari, y F. E. Bernardino, «Dielectric behaviour of thin films of  $\beta$ -PVDF/PZT and  $\beta$ -PVDF/BaTiO<sub>3</sub> composites», *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n.º 11, pp. 2925-2930, ene. 1996.
- [6] G. Eberle, H. Schmidt, y W. Eisenmenger, «Piezoelectric polymer electrets», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 3, n.º 5, pp. 624-646, oct. 1996.
- [7] A. Salimi y A. A. Yousefi, «Analysis Method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films», *Polym. Test.*, vol. 22, n.º 6, pp. 699-704, sep. 2003.
- [8] R. Gregorio y R. C. Capitão, «Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride)», *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 2, pp. 299-306, ene. 2000.
- [9] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, y S. Lanceros-Mendez, «Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n.º 21-22, pp. 2226-2229, jul. 2006.
- [10] F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang, y Z. Wang, «Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film

- under uniaxial tension», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n.º 5, pp. 602-605, abr. 2009.
- [11] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, y J. González-Benito, «Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n.º 2, pp. 318-324, abr. 2007.
- [12] P. D. Castrillo, D. Olmos, y J. González-Benito, «Novel polymer composites based on a mixture of preformed nanosilica-filled poly(methyl methacrylate) particles and a diepoxy/diamine thermoset system», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, n.º 4, pp. 2062-2070, feb. 2009.
- [13] J. González-Benito y G. González-Gaitano, «Interfacial Conformations and Molecular Structure of PMMA in PMMA/Silica Nanocomposites. Effect of High-Energy Ball Milling», *Macromolecules*, vol. 41, n.º 13, pp. 4777-4785, jul. 2008.
- [14] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [15] D. Olmos, E. Rodríguez-Gutiérrez, y J. González-Benito, «Polymer structure and morphology of low density polyethylene filled with silica nanoparticles», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 11, pp. 2009-2021, nov. 2012.
- [16] J. González-Benito, E. Castillo, y J. F. Caldito, «Coefficient of thermal expansion of TiO<sub>2</sub> filled EVA based nanocomposites. A new insight about the influence of filler particle size in composites», *Eur. Polym. J.*, vol. 49, n.º 7, pp. 1747-1752, jul. 2013.
- [17] D. Olmos, J. M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Uniformly dispersed submicrometre BaTiO<sub>3</sub> particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties», *Polym. Test.*, vol. 31, n.º 8, pp. 1121-1130, dic. 2012.
- [18] B. Azhdar, B. Stenberg, y L. Kari, «Polymer-nanofiller prepared and high velocity cold by high-energy ball milling compaction», *Polym. Compos.*, vol. 29, n.º 3, pp. 252-261, mar. 2008.
- [19] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, y Y. Niu, «Enhanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for

- energy storage applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n.º 3, p. 034105, ene. 2013.
- [20] S. F. Mendes, C. M. Costa, C. Caparros, V. Sencadas, y S. Lanceros-Méndez, «Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites», *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n.º 3, pp. 1378-1388, feb. 2012.
- [21] A. B. da Silva, M. Arjmand, U. Sundararaj, y R. E. S. Bretas, «Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties», *Polymer*, vol. 55, n.º 1, pp. 226-234, ene. 2014.
- [22] J., Rinaldo Gregorio y M. Cestari, «Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, n.º 5, pp. 859-870, abr. 1994.
- [23] K. M. Kim, W. S. Jeon, N.-G. Park, K. S. Ryu, y S. H. Chang, «Effect of evaporation temperature on the crystalline properties of solution-cast films of poly(vinylidene fluoride)s», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 20, n.º 5, pp. 934-941, sep. 2003.
- [24] F. Morel, V. Bounor-Legaré, E. Espuche, O. Persyn, y M. Lacroix, «Surface modification of calcium carbonate nanofillers by fluoro- and alkyl-alkoxysilane: Consequences on the morphology, thermal stability and gas barrier properties of polyvinylidene fluoride nanocomposites», *Eur. Polym. J.*, vol. 48, n.º 5, pp. 919-929, may 2012.
- [25] R. Serra-Gomez, G. Gonzalez-Gaitano, y J. Gonzalez-Benito, «Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1549-1556, sep. 2012.
- [26] C. Marega y A. Marigo, «Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride)», *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n.º 8, pp. 1713-1720, ago. 2003.
- [27] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. I General Theory», *J. Chem. Phys.*, vol. 7, n.º 12, pp. 1103-1112, dic. 1939.
- [28] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei», *J. Chem. Phys.*, vol. 8, n.º 2, pp. 212-224, feb. 1940.

- [29] A. Jeziorny, «Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c.», *Polymer*, vol. 19, n.º 10, pp. 1142-1144, oct. 1978.
- [30] T. Ozawa, «Kinetics of non-isothermal crystallization», *Polymer*, vol. 12, n.º 3, pp. 150-158, mar. 1971.
- [31] T. Liu, Z. Mo, S. Wang, y H. Zhang, «Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, n.º 3, pp. 568-575, mar. 1997.
- [32] H.E.Kissinger (último), «Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis», *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 57, n.º 4, pp. 217-221, 1956.
- [33] Z. Liu, P. Maréchal, y R. Jérôme, «D.m.a. and d.s.c. investigations of the  $\beta$  transition of poly(vinylidene fluoride)», *Polymer*, vol. 38, n.º 19, pp. 4925-4929, 1997.
- [34] J. S. Andrew y D. R. Clarke, «Effect of Electrospinning on the Ferroelectric Phase Content of Polyvinylidene Difluoride Fibers», *Langmuir*, vol. 24, n.º 3, pp. 670-672, feb. 2008.
- [35] R. Song, D. Yang, y L. He, «Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n.º 20, pp. 8408-8417, jun. 2007.
- [36] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics, y B. S. Hsiao, «On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites», *Polymer*, vol. 47, n.º 5, pp. 1678-1688, feb. 2006.
- [37] D. Olmos, F. Montero, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Structure and morphology of composites based on polyvinylidene fluoride filled with BaTiO<sub>3</sub> submicrometer particles: Effect of processing and filler content», *Polym. Compos.*, vol. 34, n.º 12, pp. 2094-2104, 2013.
- [38] X. Chen, L. Wang, Y. Liu, J. Shi, y H. Shi, «Nonisothermal crystallization kinetics of high-density polyethylene/barium sulfate nanocomposites», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, n.º 12, pp. 2342-2349, dic. 2009.
- [39] K. Ke, R. Wen, Y. Wang, W. Yang, B.-H. Xie, y M.-B. Yang, «Crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride)/multi-walled

- carbon nanotubes nanocomposites», J. Mater. Sci., vol. 46, n.º 5, pp. 1542-1550, mar. 2011.
- [40] L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong, y B. Hsiao, «Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents», Polymer, vol. 48, n.º 12, pp. 3452-3460, jun. 2007.
- [41] S. H. Abbasi, I. A. Hussein, y M. A. Parvez, «Nonisothermal crystallization kinetics study of LDPE/MWCNT nanocomposites: Effect of aspect ratio and surface modification», J. Appl. Polym. Sci., vol. 119, n.º 1, pp. 290-299, ene. 2011.
- [42] J. Kim, S. Kwak, S. M. Hong, J. R. Lee, A. Takahara, y Y. Seo, «Nonisothermal Crystallization Behaviors of Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Multiwalled Carbon Nanotubes», Macromolecules, vol. 43, n.º 24, pp. 10545-10553, dic. 2010.
- [43] W. Ma, X. Wang, y J. Zhang, «Crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride)/MMT, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, or PTFE nanocomposite by differential scanning calorimeter», J. Therm. Anal. Calorim., vol. 103, n.º 1, pp. 319-327, ene. 2011.
- [44] S. P. Lonkar, S. Morlat-Therias, N. Caperaa, F. Leroux, J. L. Gardette, y R. P. Singh, «Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites», Polymer, vol. 50, n.º 6, pp. 1505-1515, mar. 2009.





### **CAPÍTULO III. Propiedades Térmicas y Mecánicas de materiales compuestos basados en Poli fluoruro de Vinilideno (PVDF) relleno de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y Nanotubos de Carbono de pared múltiple (CNT)**

#### **Resumen**

Se prepararon materiales compuestos basados en sistemas ternarios termoplásticos formados por una matriz de Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) rellena de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y nanotubos de carbono de pared múltiple (CNT) con dispersión uniforme. Se estudió la estructura y la morfología de estos materiales en función de la composición para correlacionarlas después con las propiedades térmicas y mecánicas finales. Con el fin de alcanzar una dispersión uniforme de las nanopartículas en el interior del PVDF se realizó un primer proceso de mezcla basado en molienda mecánica de bolas alta energía (HEBM) en condiciones criogénicas. No obstante, los materiales finales se obtuvieron en forma de películas delgadas mediante prensado en caliente. En particular con este trabajo se trató de comprender el origen de las variaciones en las propiedades del PVDF, es decir, si se debían: i) a la simple presencia de las partículas; ii) a variaciones de la estructura y morfología en la matriz polimérica; o iii) a cierta contribución de ambas posibilidades. Se observó que la presencia de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> y/o CNT no modifica el mecanismo de termogradación del PVDF, al menos para las composiciones estudiadas. Sin embargo, el BaTiO<sub>3</sub> parece inhibir la volatilidad de los productos descompuestos a partir de la termodescomposición dificultando así la descomposición del PVDF; mientras que los CNT mejoran la conductividad térmica en los materiales favoreciendo la termodegradación. Por otro lado, también se comprobó que las transiciones térmicas del PVDF eran más dependientes de las condiciones de procesamiento, influenciadas por la presencia de nanocargas, que de interacciones específicas entre el polímero y las nanopartículas. Las mejoras en el módulo de elasticidad y el límite elástico de los materiales compuestos en relación al PVDF se atribuyeron a un efecto de refuerzo del BaTiO<sub>3</sub> y de los CNT en los materiales nanocompuestos bajo estudio. Sin embargo, eso sólo parece ocurrir por debajo de la fracción de percolación de los CNT, señalando un

efecto de refuerzo de los nanotubos a través de la transferencia de carga de los CNT a la matriz del PVDF.

### III.1. Introducción

Los materiales termoplásticos fácilmente procesables con alta permitividad eléctrica están recibiendo especial atención. Entre otras cosas, tienen muchas posibilidades de ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, condensadores, actuadores y materiales para apantallamiento electromagnético. Sin embargo, la mayoría de los polímeros termoplásticos tienen baja permitividad eléctrica, por tanto, con el fin de aumentar dicha propiedad o su constante dieléctrica,  $k$ , sin comprometer otras propiedades, sería necesario modificarlos. En principio, la adición de cargas cerámicas parece ser la forma más sencilla y razonable para lograr alcanzar alta  $k$ . Sin embargo, en general, sólo se puede conseguir el incremento suficiente de la constante dieléctrica con el uso de grandes cargas de relleno cerámico (más del 40%) [1, 2]. Pero, la adición de dicha cantidad de material de relleno puede poner en peligro otras propiedades importantes necesarias para el adecuado funcionamiento del material final, por ejemplo, las propiedades mecánicas. Por tanto, parece evidente la necesidad de investigar otras posibilidades tales como: la incorporación de una tercera fase que permita favorecer el efecto sinérgico a bajas cantidades de rellenos cerámicos.

Los resultados de algunos grupos de investigación señalan un aumento importante en la constante dieléctrica de los polímeros cuando se les añaden partículas conductoras cerca del umbral de percolación [3– 7]. Entonces, una opción interesante para incrementar la permitividad de los polímeros es la de combinar en forma de relleno partículas con alta constante dieléctrica (cerámicas) con partículas conductoras, por ejemplo, partículas de titanato de bario con grafeno, nanotubos de carbono o nano fibras de carbono.

En principio, es razonable pensar que para una dispersión apropiada de este tipo de nanorellenos se pueden formar nano o microcondensadores dentro de la matriz polimérica. De hecho, cuando la fracción volumétrica del

### CAPÍTULO III

relleno conductor está cerca del umbral de percolación, un aumento brusco de la constante dieléctrica en el material compuesto de polímero y relleno conductor se puede entender a partir de la misma idea, hay muchos sistemas de microcondensadores heterogéneos que consisten en partículas conductoras aisladas por delgadas capas de polímero dieléctrico [8, 9].

Los cerámicos ferroeléctricos en forma de nanopartículas tal como el titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$ , son buenos candidatos para ser modificadores de la constante dieléctrica en polímeros debido a su alta constante dieléctrica. Sin embargo, cuando se incorporan pequeñas cantidades de partículas cerámicas dentro del polímero, la incorporación adicional de nanotubos de carbono, con valores de conductividad eléctrica y térmica superiores, podrían ser una excelente opción para mejorar la permitividad del material compuesto final. Los nanotubos de carbono llevan asociado mucho menor umbral de percolación en materiales compuestos que otras cargas conductoras con geometrías más regulares (por ejemplo esféricas) convencionales. La razón de lo anterior es la alta relación de aspecto de los nanotubos pues facilitan la generación de una red conductora con fracciones en volumen mucho más bajas. Además, los nanotubos de carbono presentan una resistencia mecánica extremadamente alta, lo cual puede impedir o posiblemente mejorar las pérdidas en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica debido a la presencia de las partículas cerámicas.

Por tanto, cuando se modifican los polímeros, no solo se busca mejorar unas propiedades concretas como las eléctricas, sino que también se deben mantener o mejorar sus prestaciones térmicas y mecánicas así como su procesabilidad. Por lo tanto, en el marco de este tipo de materiales es necesario conocer y comprender la influencia de las partículas utilizadas como rellenos en las propiedades finales de los materiales compuestos. En otras palabras, entender si aparecen cambios debido solo a la presencia de los materiales de relleno o debido a la modificación inducida de la estructura y la morfología del polímero. De hecho, la adición de diferentes tipos de materiales de relleno en una matriz de polímero cristalino puede que no sólo afectar a la conformación de las cadenas del polímero, sino también a la morfología en términos de formación de lamelas de diferentes dimensiones [10, 11] y la formación de esferulitas [11, 12], a la velocidad de cristalización [10, 13] y a las fases cristalinas [14].

El Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) es un polímero semicristalino que debido a sus buenas propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas está siendo utilizado para hacer sensores, actuadores y transductores. Este polímero tiene muchas ventajas sobre los materiales cerámicos electroactivos tradicionales debido a su buena resistencia mecánica y a su alta estabilidad frente a la humedad, a las sustancias químicas, a la abrasión y a la radiación intensa [15]. En el PVDF se identifican principalmente cuatro fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  [16, 17], aunque la  $\alpha$  y la  $\beta$  son las más estudiadas y utilizadas. La fase  $\alpha$  es la más estable mientras que la fase  $\beta$  es la más polar y muestra una importante respuesta piezoeléctrica [18, 19]. Sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas, así como la resistencia a la corrosión del PVDF puro, no parecen ser lo suficientemente buenas para algunos requisitos que se necesitan en el espacio [20, 21]. Por este motivo, se deben realizar grandes esfuerzos para mejorar las propiedades eléctricas así como el resto propiedades ya mencionadas. Por ejemplo, los materiales nanocompuestos de PVDF reforzados con nanotubos de carbono han mostrado mejoras en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas comparadas con las del PVDF puro [22]. Resultados recientes en términos de caracterización de materiales compuestos formados por PVDF y CNT indican que cuando se agrega CNT al PVDF puede fomentarse o inducirse la transformación del cristal de fase  $\alpha$  a fase  $\beta$ .

Además, los nanotubos de carbono pueden actuar como agentes de nucleación para PVDF con un régimen de cristalización que depende de su concentración [23, 24]. Sin embargo, todavía no se conoce el claro origen de esos cambios, siendo la respuesta a esa pregunta aún más difícil cuando se incorpora otra carga dentro de la matriz polimérica.

Por otra parte, se acepta generalmente que para alcanzar las mejoras prestaciones con estos materiales es totalmente necesaria una dispersión uniforme de las partículas, principalmente porque la presencia de agregados e incluso aglomerados puede conducir a propiedades eléctricas y mecánicas no deseadas. Este problema es particularmente difícil en el caso de los nanotubos de carbono, ya que tienden a formar agregados a causa de la presencia de importantes fuerzas de atracción de Van der Waals. De hecho, hay resultados experimentales que señalan que el estado en términos

## CAPÍTULO III

de dispersión de los rellenos (partículas o nanopartículas) influye significativamente en el rendimiento dieléctrico de los materiales compuestos [25]. Aunque ha habido una gran cantidad de estrategias para lograr la dispersión eficiente de las nanopartículas en diferentes matrices, tales como: i) la modificación de la superficie de las nanopartículas [26–28]; ii) polimerización “in situ” con la dispersión previa de las partículas en un monómero [29]; iii) adición de tensioactivos u otras sustancias dispersantes [30], etc., todavía no se ha encontrado ninguna vía que asegure dispersiones uniformes en matrices poliméricas cuando la cantidad de nanorellenos es mayor al 5% en peso o cuando el polímero presenta alta viscosidad. Sin embargo, en los últimos cinco años algunos resultados interesantes en términos de dispersión de nanopartículas dentro de los polímeros termoplásticos se han alcanzado mediante molienda de bolas de alta energía [2, 10, 11, 31–33]. Se piensa que las fuertes fuerzas de cizalla impuestas por el proceso de molienda entre las nanopartículas y el polímero permiten que las partículas puedan insertarse al azar en el polímero [10].

El objetivo de este trabajo es preparar sistemas ternarios basados en PVDF rellenos de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y CNT con dispersión uniforme de ambos. Posteriormente se estudiarán la estructura y la morfología de los materiales nanocompuestos, para finalmente correlacionarlas con propiedades térmicas y mecánicas de los mismos. Finalmente, se tratará de entender si las propiedades adquiridas en los materiales compuestos son más debido: i) a la única presencia de las partículas; ii) a variaciones de la estructura y morfología en la matriz del polímero o iii) a cierta contribución de ambas posibilidades.

### III.2. Parte experimental

#### III.2.1 Materiales

Se ha empleado Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) como matriz polimérica suministrado por Sigma-Aldrich ( $M_n \sim 10,700$ ;  $M_w \sim 27,500$  g/mol y densidad 1,78 g/cm<sup>3</sup>). Se utilizaron dos tipos de rellenos: i) nanotubos de carbono de pared múltiple, CNT, adquiridos de Sigma-Aldrich (composición mayor que 95 % en peso de carbono, diámetro = 6 a 9 nm, longitud = 5 μm y densidad de 2,5 g/cm<sup>3</sup>) y ii) partículas de titanato

### CAPÍTULO III

de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) suministradas por la empresa Nanostructured and amorphous materials (estructura tetragonal, diámetro medio de 200 nm, 99,9% de pureza y densidad de  $6,02 \text{ g/cm}^3$ ).

#### III.2.2. Preparación de las muestras

Se prepararon diferentes mezclas de PVDF,  $\text{BaTiO}_3$  y CNT. Se recogen en la Tabla III-1 los códigos de las muestras preparadas y la cantidad relativa de cada componente.

Tabla III-1.- Códigos para las muestras preparadas y la cantidad relativa de cada componente en las muestras.

<b>muestras</b>	<b>PVDF (% wt)</b>	<b><math>\text{BaTiO}_3</math> (% wt)</b>	<b>CNT (% wt)</b>
PVDF	100	0,0	0,0
PVDF-1BT	99,0	1,0	0,0
PVDF-5BT	95,0	5,0	0,0
PVDF-10BT	90,0	10,0	0,0
PVDF-40BT	60,0	40,0	0,0
PVDF-0.1CNT	99,9	0,0	0,1
PVDF-0.5CNT	99,5	0,0	0,5
PVDF-1.0CNT	99,0	0,0	1,0
PVDF-3.0CNT	97,0	0,0	3,0
PVDF-40BT-0.1CNT	59,9	40,0	0,1
PVDF-40BT-0.5CNT	59,5	40,0	0,5
PVDF-40BT-1.0CNT	59,0	40,0	1,0
PVDF-40BT-3.0CNT	57,0	40,0	3,0

Se prepararon películas de nanocompuestos ternarios siguiendo varios pasos de procesado:

- Se trituró grana de PVDF (Figura III-1a) utilizando un molino MF 10 Basic Microfine. Se sumergieron aproximadamente 15 gramos de grana en nitrógeno líquido durante 15 minutos y posteriormente se trituraron a 3000 rpm durante 5 minutos para obtener una especie de escamas (Figura III-1b).
- El PVDF triturado se mezcló después con partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$  y CNT en diferentes proporciones (ver Tabla III-1) utilizando molienda de bolas de alta energía, HEBM. La molienda se

### CAPÍTULO III

llevó a cabo bajo condiciones criogénicas en un molino mezclador MM400 de la marca comercial RETSCH, se utilizaron vasijas de acero inoxidable de 50 cm<sup>3</sup> de volumen y 15 bolas de acero inoxidable de 9 mm de diámetro. Cerca de 7 g de mezcla se introdujeron dentro del recipiente y se agitaron a 25 Hz durante 1 h utilizando ciclos de 5 minutos de la molienda activa y 15 minutos de reposo en nitrógeno líquido para obtener finalmente el polvo fino (Figura III-1c).



Figura III-1.- Aspecto de las muestras a lo largo de todo el procesado, desde el polímero comercial en forma de granza hasta las películas finales. a) Granza; b) polímero triturado; c) material compuesto molido; d) películas de los materiales compuestos.

- iii) Se utilizó una prensa de platos calientes de la marca Fontijne PressesTPB374 para procesar los polvos y obtener películas de espesores ~150 μm (Figura III-1d). Los polvos fueron colocados dentro de dos placas de aluminio pulidas de 10 × 10 cm, recubiertas con láminas de Kapton® (material antiadherente). Luego se calentaron a

### CAPÍTULO III

200 °C y se prensaron aplicando una carga de 50 kN. El programa de temperaturas y las presiones utilizadas se representan en la Figura III-2. Finalmente las películas se cortan para obtener muestras en forma de probetas y realizar ensayos de tracción. Las dimensiones de las probetas siguen la norma ISO 3167:2002 (Figura III-3). En la Figura III-4 se muestra una fotografía que muestra el aspecto de las películas ya cortadas en forma de muestras de ensayos de tracción.

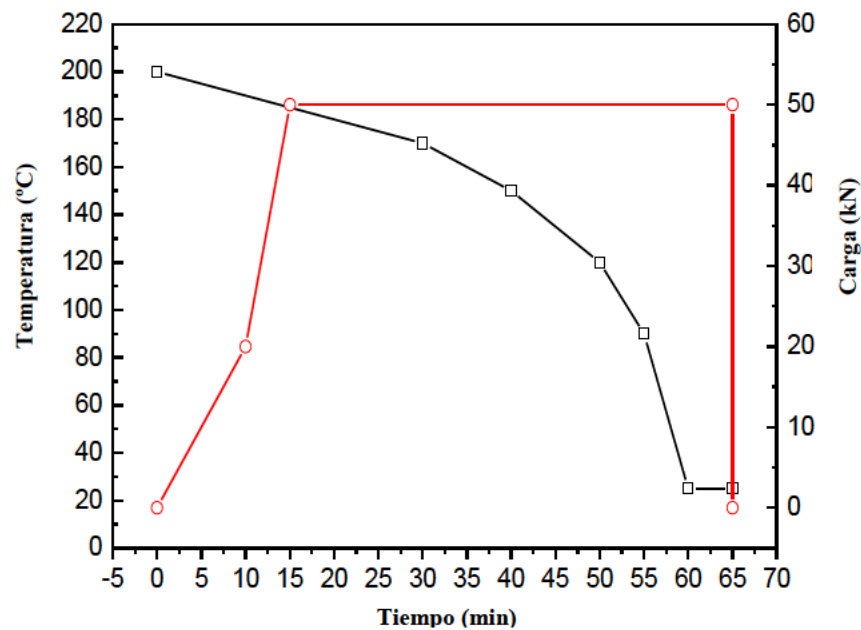


Figura III-2.- Programa de temperaturas y cargas utilizadas en la prensa de platos calientes para preparar las películas.

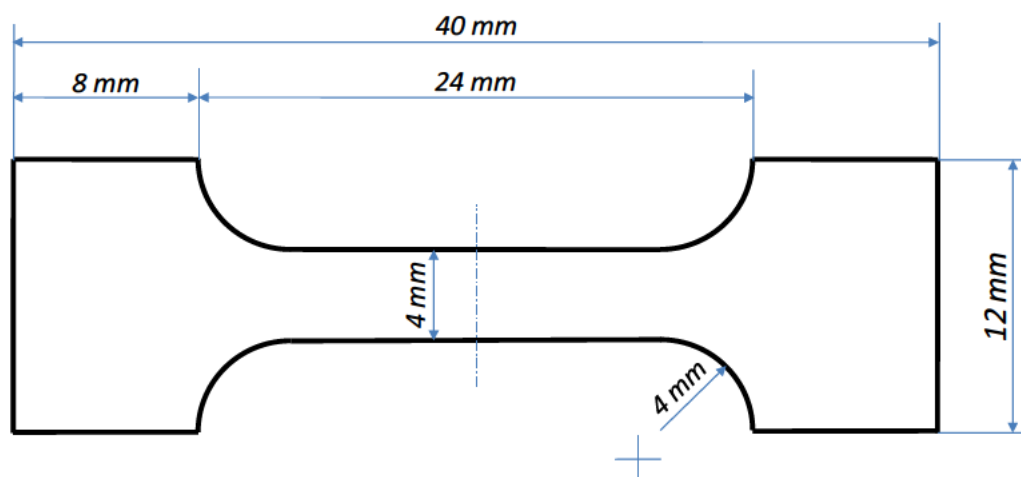


Figura III-3.- Dimensiones de las muestras para ser sometidas a ensayos de tracción



### CAPÍTULO III

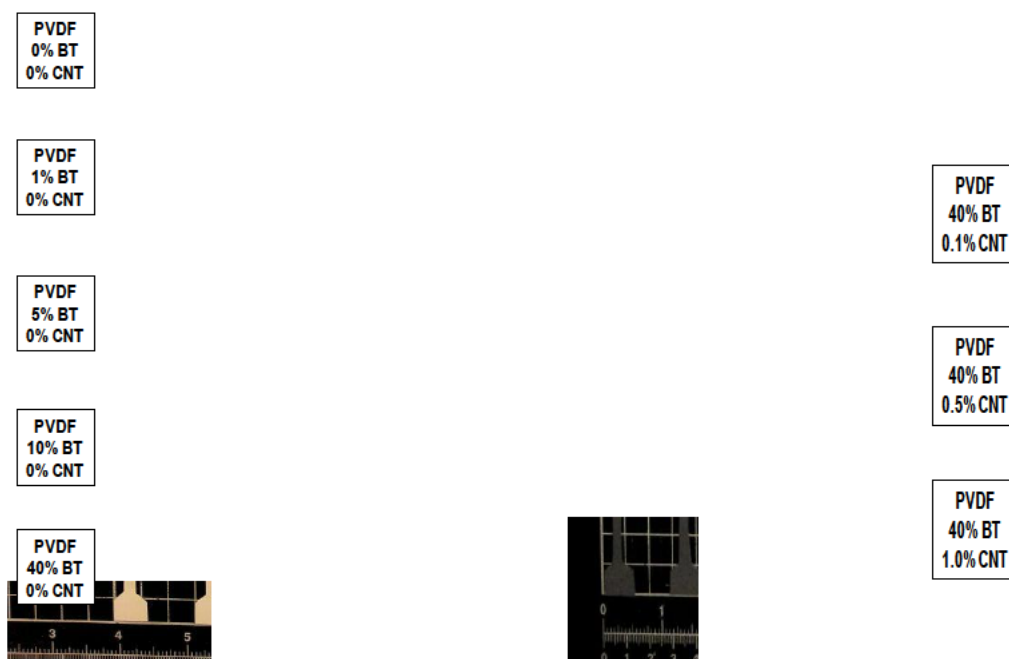


Figura III-4.- Ejemplo de algunas muestras en estudio para ser sometidas a ensayos de tracción.

#### III.2.3. Técnicas

Usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL30, se tomaron imágenes empleando electrones retrodispersados (BSE) con el objetivo de estudiar la morfología asociada a la distribución de dominios de diferente composición. Además, se llevó a cabo un microanálisis en sitios específicos de la superficie mediante Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) con un detector de dispersión de energía DX4i acoplado en el interior del microscopio. Para evitar la acumulación de cargas las muestras se recubrieron con oro por un método de deposición anódica convencional (“sputtering”).

Mediante un análisis termogravimétrico, TGA, se determinaron los intervalos de temperatura en los que tiene lugar la degradación de cada uno de los materiales compuestos. El equipo empleado fue un Perkin Elmer STA 6000, el ciclo térmico consistió en un calentamiento en atmósfera de nitrógeno desde 50 hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min. Para cada ensayo se pesaron alrededor de 5 mg de muestra.

### CAPÍTULO III

Por calorimetría diferencial de barrido, (DSC), se analizaron dinámicamente transiciones térmicas. Todas las medidas se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler Toledo 822e en atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo de 45 ml/min) con una velocidad de barrido era de 10 °C/ min.

Para tener información exclusiva de las muestras tal y como fueron procesadas, sin realizarles un borrado de la historia térmica, sólo se sometieron a un proceso de calentamiento de 25 a 210 °C/ min.

Se utilizó una máquina universal de ensayo Shimadzu Autograph para llevar a cabo los ensayos de tracción. Por medio de estos ensayos se determinaron las propiedades mecánicas de los materiales compuestos tales como: Módulo de Elasticidad (E), Límite Elástico o yield point ( $\sigma_{\text{yield}}$ ), Resistencia a la Tracción ( $\sigma_{\text{max}}$ ), Tensión a Rotura (Mpa) y deformación  $\varepsilon$  (%), se determinaron a partir de la norma ISO 527-1:1993 y corregida en 1:1994. Todas las pruebas se llevaron a cabo tirando de las muestras con una longitud de calibre alrededor de 28 mm. Se estudió la influencia de la velocidad del cabezal realizando los ensayos a 1 y a 5 mm/min respectivamente.

#### III.3. Resultados y discusión

En la Figura III-5 se muestran imágenes de SEM, para el PVDF molido con diferentes cantidades de BaTiO<sub>3</sub>. La señal procedente de los electrones retrodispersados, BSE, permite diferenciar fases en los polvos ya que el número de electrones dispersados aumenta y por tanto la señal observable, con la masa atómica de los elementos en las muestras. Debido a esto, se pueden observar esferas de BaTiO<sub>3</sub> pues aparecen más brillantes en las imágenes. Para confirmar la presencia de BaTiO<sub>3</sub> en las regiones más brillantes de las imágenes de BSE, se realizaron microanálisis a partir de la obtención de los espectros de rayos X en las zonas oscuras (Figura III-6a) y brillantes respectivamente (Figura III-6b). Se puede observar que en las regiones oscuras los espectros de rayos X (Figura III-6a) muestran una ausencia completa de BaTiO<sub>3</sub>, mientras que en las regiones circulares brillantes (Figura III-4b) existe una clara presencia de BaTiO<sub>3</sub> como se esperaba.

### CAPÍTULO III

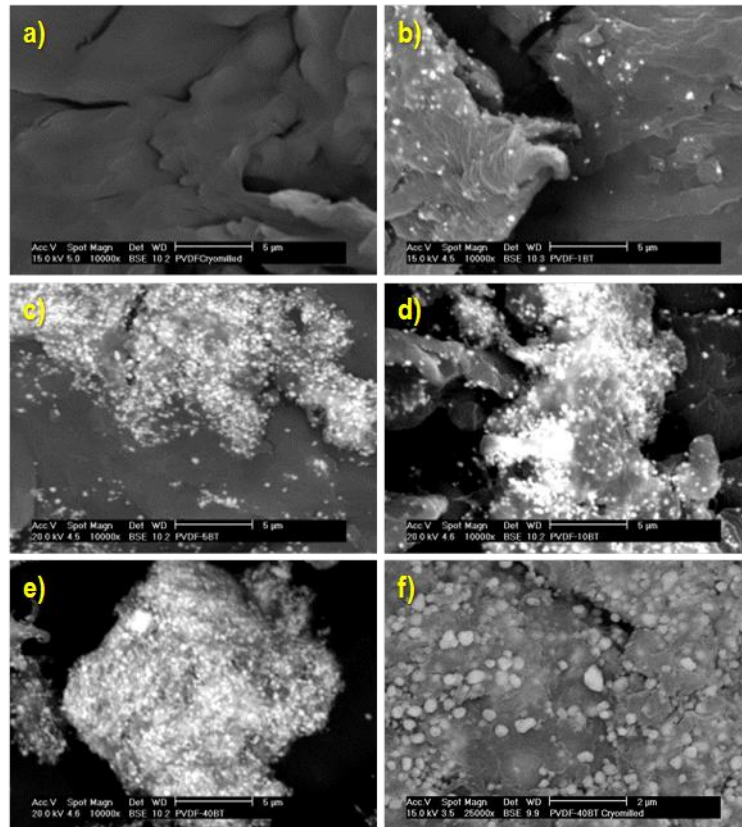


Figura III-5.- Imágenes de SEM obtenidas por BSE para el PVDF molido con diferentes cantidades de BaTiO<sub>3</sub>: a) 0%; b) 1%; c) 5%; d) 10%; e) 40% y f) 40%.

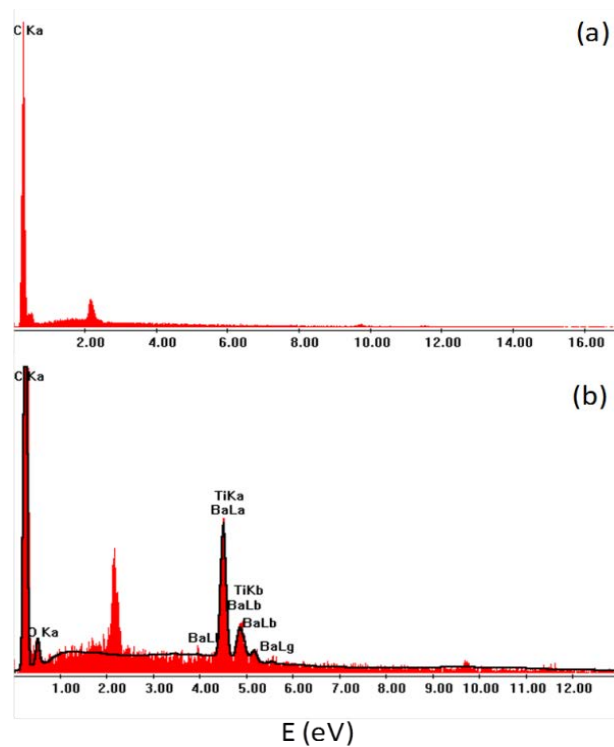


Figura III-6.- Espectros de rayos X asociados a microanálisis llevados a cabo en regiones: a) oscuras, b) brillantes.

### CAPÍTULO III

A partir de las imágenes de la Figura III-5 se pueden realizar dos observaciones principales: i) a mayor cantidad de  $\text{BaTiO}_3$  mayor número de regiones brillantes y ii) el proceso de molienda permite que las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  se dispersen uniformemente dentro de la matriz polimérica del PVDF como señala el más alto aumento de la imagen de la Figura III-5f. En general aparecen grandes cantidades de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  (40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$ ) bien separados entre sí dentro del polímero.

En la Figura III-7 se presentan imágenes de SEM para PVDF molido con diferentes cantidades de CNT (0%, 0.1%, 0.5% y 1%), para 0 % y 40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$  respectivamente. En ninguno de los casos se observaron regiones que indiquen alta acumulación de CNT. Además, aunque los CNT estén aislados no se pudieron observar principalmente porque la resolución del SEM no es suficientemente alta. No obstante, lo que sí se pudo comprobar es que su presencia en los materiales compuestos no alteró la dispersión uniforme de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  (Figura III-7j), lo que indica que la dispersión de los CNT debe ser uniforme, al menos en la escala de cientos de micras.

### CAPÍTULO III

a)

f)

b)

g)

c)

h)

d)

i)

e)

j)

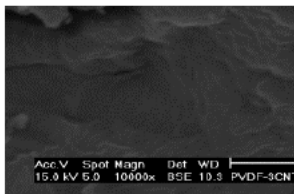


Figura III-7.- Imágenes de SEM de PVDF molido con diferentes cantidades de CNT para 0% en peso de BaTiO<sub>3</sub> (0% (a); 0,1% (b); 0,5% (c); 1% (d) y 3% (e)) y 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub> (0% (f); 0,1% (g); 0,5% (h); 1% (i) y 3% (j))

### CAPÍTULO III

Por otro lado, las Figuras III-8 y 9 muestran imágenes de SEM de las superficies fracturadas en frío de los materiales bajo estudio. Las imágenes a pocos aumentos (Figura III-8) tratan de revelar el efecto general de los rellenos en las fracturas en frío de las muestras mientras que las imágenes a mayores aumentos (Figura III-9) muestran cómo el prensado en caliente mantiene la dispersión uniforme de las partículas dentro de la matriz polimérica del PVDF.

Cuando la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$  aumenta de 0% a 40%, la superficie de las películas fracturadas en frío es más heterogénea, como se observa en la Figura III-8, indicativo de una fractura más frágil. Además, cuando solo se añaden CNT, al menos para la parte que contiene 1% en peso, se observa una superficie de fractura en frío más heterogénea señalando también una fractura más frágil que la del PVDF puro. Sin embargo, en términos de fractura en frío, el efecto dado por la presencia de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  parece ser más importante (heterogeneidad de la superficie fracturada) que el dado por presencia de CNT, al menos cuando su composición es inferior al 1% en peso.

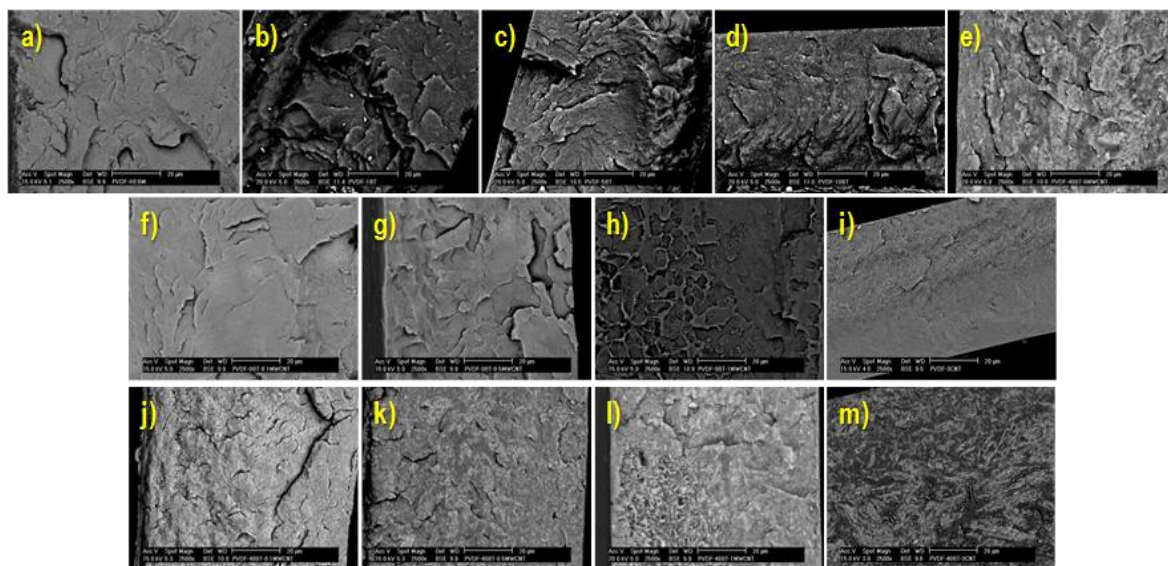


Figura III-8.- Imágenes de SEM de las superficies de fractura por congelación de todas las películas de los materiales bajo estudio: a) PVDF; b) PVDF-1BT; c) PVDF-5BT; d) PVDF-10BT; e) PVDF-40BT; f) PVDF-0.1CNT; g) PVDF-0.5CNT; h) PVDF-1.0CNT; i) PVDF-3.0CNT; j) PVDF-40BT-0.1CNT; k) PVDF-40BT-0.5CNT; l) PVDF-40BT-1.0CNT and m) PVDF-40BT-3.0CNT.

a)

b)

c)



Figura III-9.- Imágenes de SEM a altos aumentos de las superficies de las películas fracturadas en frío.

Se estudió por termogravimetría (TGA) la influencia de la presencia de las nanopartículas y sus mezclas sobre la estabilidad térmica del PVDF. En la Figura III-10 se muestran las curvas de pérdida en peso (arriba) y las derivadas (abajo) correspondientes de todas las muestras bajo estudio. Se observa que sólo hay un aumento considerable en la temperatura para la cual la velocidad de degradación térmica es máxima,  $T_{\max}$ , cuando la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  es del 40% (Figura III-10, Tabla III- 2). Por otro lado, la presencia de CNT disminuye la  $T_{\max}$  del PVDF (Figura III-10, Tabla III- 2). Sin embargo, en el caso de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  cuando su cantidad aumenta hasta 5% en peso, se observa una ligera



### CAPÍTULO III

disminución en la  $T_{\max}$ , mientras que por encima de ese porcentaje la  $T_{\max}$  aumenta (Tabla III-2).

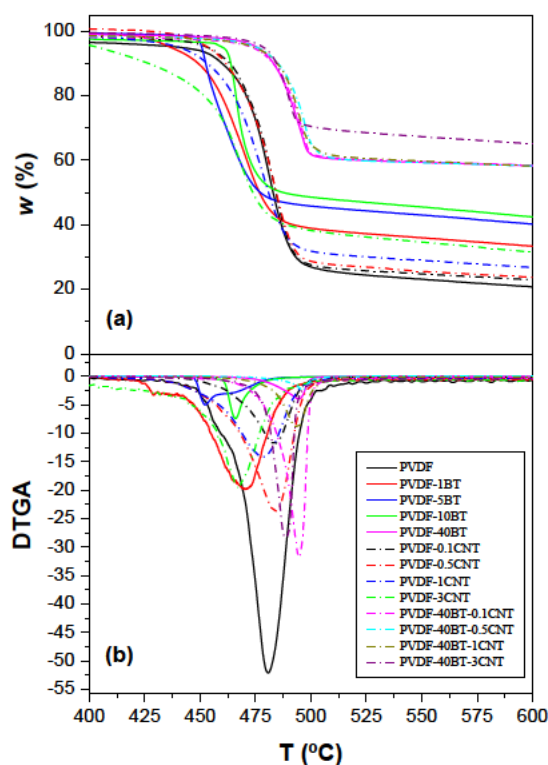


Figura III-10.- (a) Análisis termogravimétrico y (b) Derivadas correspondiente de todas las muestras bajo estudio.

Tabla III-2.- Temperatura de máxima velocidad de degradación térmica para todas las muestras en estudio obtenidas del mínimo de la Figura III-10b

Muestra	$T_{\max}$ (°C)
PVDF	481
PVDF-1BT	470
PVDF-5BT	452
PVDF-10BT	466
PVDF-40BT	495
PVDF-0.1CNT	484
PVDF-0.5CNT	484
PVDF-1.0CNT	478
PVDF-3.0CNT	467
PVDF-40BT-0.1CNT	495
PVDF-40BT-0.5CNT	496
PVDF-40BT-1.0CNT	494
PVDF-40BT-3.0CNT	488



### CAPÍTULO III

Por lo general se acepta que la interacción entre cargas inorgánicas y una matriz polimérica en un material compuesto se pueden estudiar a partir de su efecto en la degradación térmica del polímero. En la Figura III-10 se observó un solo salto y por tanto proceso para la degradación térmica de todas las muestras en estudio, similar a la observada en PVDF puro. Este resultado señala que la presencia de las nanopartículas ( $\text{BaTiO}_3$  y CNT) no modifica el mecanismo de termodegradación al menos bajo las condiciones de estudio. S.F. Mendes y colaboradores [34], estudiando el proceso de termodegradación de los materiales compuestos formados por PVDF y  $\text{BaTiO}_3$ , observó un desplazamiento a temperaturas más altas al aumentar la cantidad de partículas, al menos cuando la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  aumenta de 0% a 10%, lo que es aparentemente contradictorio con nuestros resultados. En el presente trabajo se observó claramente un aumento considerable de la temperatura de termodegradación solo para el 40% en peso de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$ . S.F. Mendes y colaboradores especularon que el aumento en la estabilidad de las cadenas de polímero ante la degradación térmica se debe atribuir a su interacción con el material cerámico de relleno. Sin embargo, otras podrían ser las causas. La única diferencia entre los materiales compuestos de Mendes et al. y las películas de materiales compuestos de este trabajo fue la forma de preparar las muestras. Sus películas se obtuvieron por evaporación del disolvente (casting) mientras que en este trabajo fueron preparadas por molienda mecánica de alta energía en condiciones criogénicas y posterior prensado en caliente. Mendes y otros autores [34] mostraron que bajo condiciones específicas de preparación por “casting” (evaporación de disolvente) la adición de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  potencia la generación de fase  $\beta$ . Sin embargo, la adición de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  por molienda mecánica de alta energía y posterior prensado en caliente no modificó claramente la fracción de las fases cristalinas [11, 35]. Por lo tanto, otra posible explicación para los diferentes resultados obtenidos podría estar asociada a la estructura cristalina del polímero teniendo en cuenta que se espera que la fase  $\beta$  sea más estable térmicamente. De hecho, esta explicación parece ser más creíble teniendo en cuenta lo propuesto por Rama y otros investigadores sobre el mecanismo de la degradación térmica para el PVDF [36, 37]. Afirmaron que las cadenas trans del PVDF al tener mejor empaquetado que las cis Trans podrían tener alguna influencia en el aumento de la estabilidad térmica.

### CAPÍTULO III

Por último, la mejora en el comportamiento de termodegradación bajo la presencia de suficiente cantidad de partículas cerámicas se puede explicar como hizo Rui Song y otros autores para materiales compuestos de PVDF y nanopartículas de sílice [38]. Propusieron que las nanopartículas de sílice dificultan fuertemente la volatilidad de los productos descompuestos obtenidos a partir de pirólisis limitando así la continua descomposición de contenido de PVDF. Por otro lado, en presencia de CNT la termodegradación se ve favorecida. Este efecto puede ser debido a un aumento de la conductividad térmica pues de esa manera se favorecería la transmisión de calor a las cadenas del polímero.

En la Figura III-11 se muestran los termogramas realizados por DSC sin borrar la historia térmica de todas las muestras estudiadas. En todos los casos solo se observó un pico endotérmico aproximadamente a 168 °C. Esta temperatura se desplaza ligeramente a mayores valores cuando se añade al PVDF cualquiera de los materiales de relleno. En principio, cuando en los sistemas existen múltiples fases estructurales es de esperar múltiples picos de fusión, cada uno asociado a una fase. Por lo tanto, los pequeños cambios observados en la temperatura de fusión parecen ser más debidos a cambios en la morfología que a variaciones en la contribución de fases cristalinas. Es interesante resaltar aquí que las muestras de PVDF, PVDF-1BT, PVDF-5BT y PVDF-10BT fueron ya estudiadas por DSC dando lugar a resultados aparentemente diferentes [11]. En ese caso el primer barrido por DSC dio lugar a dos picos endotérmicos, uno a aproximadamente 164 °C y el otro aproximadamente a 167 °C. La única diferencia entre las muestras estudiadas anteriormente, según la referencia [34], y las películas del presente trabajo fue el procesado, siendo en este caso un procesado basado en someter a las muestras en polvo a presión en caliente. Por lo tanto, parece evidente que, al menos para estas muestras, el primer barrido por DSC está dando información sobre el efecto de la temperatura y el procesado por presión. Se puede concluir que las pequeñas alteraciones observadas dependen de las condiciones de procesado influidas por la presencia de nanocargas más que a las interacciones específicas entre el polímero y las nanopartículas. Este resultado es particularmente importante ya que muchas veces se cree que solo la presencia de ciertas cargas altera significativamente la estructura y la morfología del PVDF debido a interacciones específicas. Sin embargo,

parece que la causa principal de esas alteraciones viene de la forma en que las cadenas de polímero se pueden organizar como función de la dinámica macromolecular que a su vez depende de la temperatura, la presión y efectos de confinamiento (presencia de rellenos).

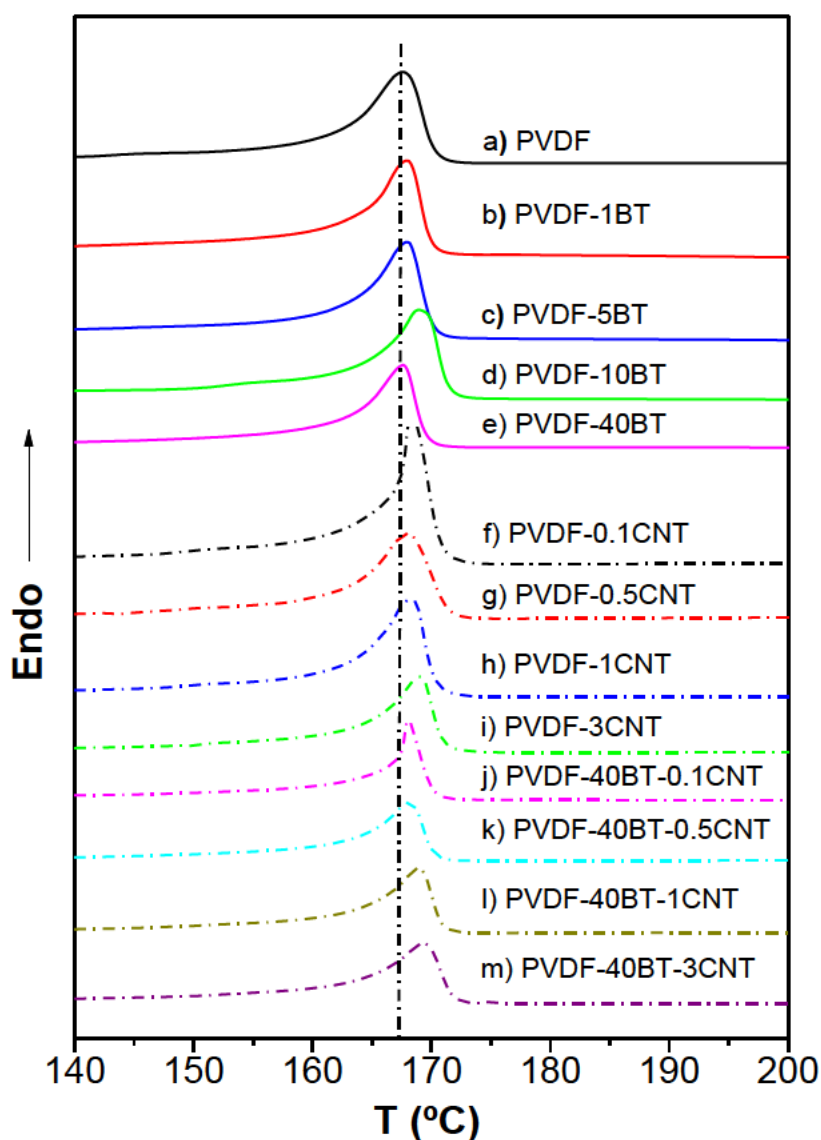


Figura III-11.- Curvas de DSC obtenidas a partir de barridos sin realizar previamente borrado de la historia térmica para todas las muestras bajo estudio.

La influencia de la presencia de nanocargas de BaTiO<sub>3</sub> y CNT en las propiedades mecánicas del PVDF fue estudiada a través de ensayos de tracción (tensión-deformación) empleando dos velocidades diferentes a 1 y 5 mm/min. Como ejemplo, en la Figura III-12 se muestran representaciones

ingenieriles de tensión frente a deformación de todas las muestras bajo estudio obtenidas a 5 mm/min (representaciones similares se obtuvieron para los ensayos de pruebas realizados a 1 mm/min). Como se puede observar la adición de partículas reduce altamente la fluencia (deformación plástica) del PVDF siendo el efecto mayor para el caso de los CNT. Por otro lado los principales parámetros mecánicos obtenidos se han recopilado en la Tabla III-3. Las películas delgadas de los materiales compuestos de matriz de PVDF mostraron valores de sus propiedades mecánicas comparables con los encontrados en bibliografía [19, 39, 40].

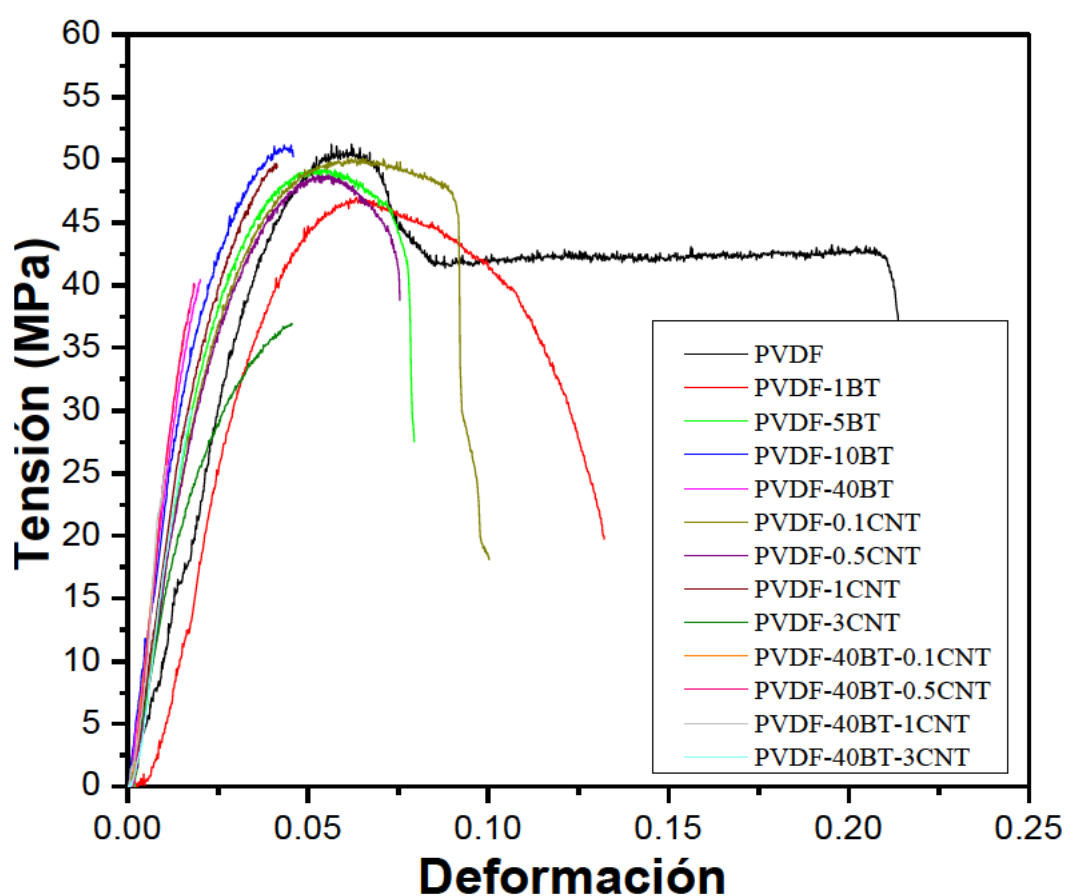


Figura III-12.- Representación gráfica de tensión-Deformación para todas las muestras bajo estudio obtenidas a 5 mm/min.

### CAPÍTULO III

Tabla III-3.- Datos de los principales parámetros mecánicos extraídos de la gráfica que se muestra en Figura III-12 (E: Modulo de Young;  $\sigma_y$ : Limite elástico;  $\sigma_{\max}$ : Resistencia Máxima a tracción;  $\sigma_{\text{break}}$  : Resistencia a la Rotura;  $\epsilon$  : Deformación a Rotura)

Velocidad de Ensayo (mm/min)	Muestra	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
1	PVDF	1,5 $\pm$ 0,3	28 $\pm$ 5	43 $\pm$ 3	22 $\pm$ 10	17 $\pm$ 6
	PVDF-1BT	1,4 $\pm$ 0,2	27 $\pm$ 1	41 $\pm$ 2	23 $\pm$ 13	16 $\pm$ 7
	PVDF-5BT	1,4 $\pm$ 0,2	28 $\pm$ 4	41 $\pm$ 4	24 $\pm$ 9	9 $\pm$ 4
	PVDF-10BT	1,7 $\pm$ 0,5	27 $\pm$ 6	42 $\pm$ 9	37 $\pm$ 9	5 $\pm$ 1
	PVDF-40BT	2,2 $\pm$ 0,4	25 $\pm$ 2	32 $\pm$ 4	32 $\pm$ 4	2,9 $\pm$ 1
	PVDF-0.1CNT	1,3 $\pm$ 0,2	33 $\pm$ 3	44 $\pm$ 4	19 $\pm$ 3	15 $\pm$ 4
	PVDF-0.5CNT	1,3 $\pm$ 0,3	22 $\pm$ 6	33 $\pm$ 7	23 $\pm$ 7	7 $\pm$ 2
	PVDF-1.0CNT	1,4 $\pm$ 0,2	28 $\pm$ 3	40 $\pm$ 4	35 $\pm$ 4	8 $\pm$ 3
	PVDF-3.0CNT	1,4 $\pm$ 0,3	20 $\pm$ 6	35 $\pm$ 9	35 $\pm$ 9	5 $\pm$ 1
	PVDF-40BT-0.1CNT	2,3 $\pm$ 0,3	31 $\pm$ 3	40 $\pm$ 5	38 $\pm$ 7	3 $\pm$ 1
	PVDF-40BT-0.5CNT	2,4 $\pm$ 0,3	24 $\pm$ 7	32 $\pm$ 8	32 $\pm$ 9	1,6 $\pm$ 1
	PVDF-40BT-1.0CNT	2,1 $\pm$ 0,3	23 $\pm$ 6	28 $\pm$ 7	27 $\pm$ 7	2 $\pm$ 0,1
	PVDF-40BT-3.0CNT	2,1 $\pm$ 0,6	23 $\pm$ 3	30 $\pm$ 6	30 $\pm$ 5	1,9 $\pm$ 0,5
5	PVDF	1,2 $\pm$ 0,2	37 $\pm$ 5	50 $\pm$ 5	29 $\pm$ 10	15 $\pm$ 7
	PVDF-1BT	1,3 $\pm$ 0,1	36 $\pm$ 3	46 $\pm$ 3	20 $\pm$ 10	12 $\pm$ 3
	PVDF-5BT	1,8 $\pm$ 0,4	34 $\pm$ 5	47 $\pm$ 6	22 $\pm$ 4	8 $\pm$ 3
	PVDF-10BT	1,9 $\pm$ 0,2	34 $\pm$ 3	49 $\pm$ 4	48 $\pm$ 5	6 $\pm$ 1
	PVDF-40BT	2,5 $\pm$ 0,4	32 $\pm$ 3	38 $\pm$ 7	44 $\pm$ 11	2 $\pm$ 1
	PVDF-0.1CNT	1,6 $\pm$ 0,3	38 $\pm$ 4	49 $\pm$ 4	18 $\pm$ 3	18 $\pm$ 9
	PVDF-0.5CNT	1,7 $\pm$ 0,2	38 $\pm$ 3	47 $\pm$ 3	33 $\pm$ 11	9 $\pm$ 4
	PVDF-1.0CNT	1,9 $\pm$ 0,2	28 $\pm$ 5	47 $\pm$ 6	43 $\pm$ 5	6 $\pm$ 3
	PVDF-3.0CNT	1,4 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 2	38 $\pm$ 4	38 $\pm$ 5	4,6 $\pm$ 0,9
	PVDF-40BT-0.1CNT	26 $\pm$ 0,3	27 $\pm$ 3	36 $\pm$ 5	36 $\pm$ 5	2 $\pm$ 0,4
	PVDF-40BT-0.5CNT	2,6 $\pm$ 0,7	24 $\pm$ 3	37 $\pm$ 7	37 $\pm$ 7	2 $\pm$ 0,2
	PVDF-40BT-1.0CNT	3,1 $\pm$ 0,5	23 $\pm$ 5	28 $\pm$ 8	28 $\pm$ 8	2 $\pm$ 0,2
	PVDF-40BT-3.0CNT	2,1 $\pm$ 0,2	24 $\pm$ 5	31 $\pm$ 5	31 $\pm$ 5	1,8 $\pm$ 0,3

Sin tener en cuenta el error es posible ver las tendencias generales asociadas a los resultados obtenidos. En la Figura III-13 se representan los parámetros mecánicos en función del tipo de muestra. Cuando la cantidad de partículas de BaTiO<sub>3</sub> aumenta hay un incremento casi lineal en el Módulo de Young. Sin embargo, parece que solo hay un aumento de la rigidez cuando aumenta el contenido de CNT está por debajo del umbral de

### CAPÍTULO III

percolación (por lo general se encuentra entre un 2% y un 3% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple [41]), al menos para 0% y 40% en peso de partículas de BaTiO<sub>3</sub>. Además, el efecto de los CNT sobre la rigidez de los materiales compuestos es más fuerte que el de las partículas de BaTiO<sub>3</sub>. El aumento del módulo elástico con baja concentración de CNT, por debajo de la fracción de percolación, indica efecto reforzante de los CNT en los materiales compuestos PVDF/CNT a través de la transferencia de carga desde los CNT a la matriz polimérica de PVDF. Esto se puede atribuir a la dispersión uniforme de los CNT y a la buena adherencia entre el PVDF y los CNT. Sin embargo, cuando se supera la fracción de percolación, la existencia de puntos de interconexión entre los nanotubos podría no permitir transmitir de manera eficaz las cargas entre los componentes de los materiales compuestos reduciéndose así el Modulo de Young. Por otro lado, cuando la velocidad del ensayo de prueba es mayor el efecto aumentó como así se espera en sistemas viscoelásticos.

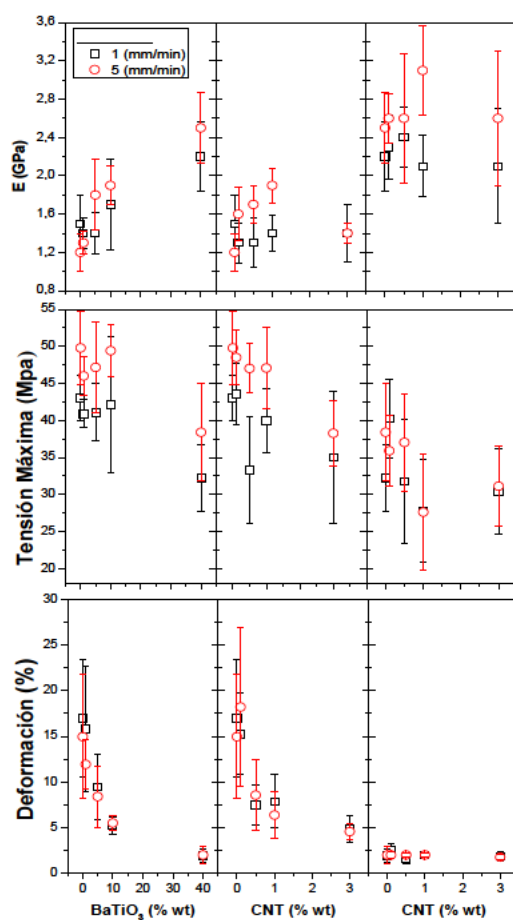


Figura III-13.- Valores de varios parámetros mecánicos en función del tipo de muestra y las velocidades de ensayos.

### CAPÍTULO III

La resistencia mecánica permanece casi constante cuando el contenido de material de relleno es relativamente bajo (menos del 10%), sin embargo para el 40% de BaTiO<sub>3</sub> hay una disminución aproximadamente del 20% en este parámetro, siendo incluso menor cuando aumenta la cantidad de CNT (Parte central de la Figura III-13). Por último, en términos de deformación a rotura se observa que hay una disminución importante a medida que la cantidad de relleno aumenta, siendo más intenso este efecto en el caso de los CNT. Los valores de resistencia a la rotura muestran una caída progresiva con el aumento de la concentración de los CNT. Esto podría deberse a que los CNT con un área de superficie muy alta restringe el movimiento molecular del PVDF y, por lo tanto, ofrecen más resistencia a la deformación que, por consiguiente, hace a los materiales compuestos más frágiles. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Qin Zhang y otros actores [39] quienes informaron que la adición apropiada de los CNT (hasta 3% en peso) al PVDF puede aumentar significativamente su módulo elástico, mientras que disminuye su resistencia a la fractura. En general el módulo y la resistencia de los polímeros cristalinos aumenta con el grado de cristalinidad,  $\chi_c$ . De acuerdo a los grados de cristalinidad obtenidos a partir de la integración de los picos de fusión por DSC, la cristalinidad del PVDF no muestra ninguna variación significativa con la composición de los materiales compuestos estudiados PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT. Por tanto las mejoras observadas en el módulo y la resistencia no se deben atribuir al cambio en la cristalinidad. En consecuencia, las mejoras significativas en el módulo y el límite elástico del PVDF confirman claramente el efecto de refuerzo del BaTiO<sub>3</sub> y los CNT en los materiales compuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>; PVDF/CNT; PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT.

### III.4. Conclusión

A partir de un proceso previo de mezcla mediante molienda de bolas de alta energía (HEBM) bajo condiciones criogénicas se pudo dispersar de manera uniforme partículas de BaTiO<sub>3</sub> y CNT dentro de una matriz polimérica de PVDF. El relleno formado por la mezcla de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> y/o CNT no modifica el mecanismo de termodegradación del PVDF, al menos en las condiciones estudiadas. Sin embargo, parece que las partículas de BaTiO<sub>3</sub> dificultan la volatilidad de los productos de la pirólisis, lo que limita la descomposición continua del PVDF. Sin embargo, los CNT mejoran la conductividad térmica favoreciendo la transmisión de calor a las cadenas del polímero, favoreciendo por tanto la termodegradación. Las variaciones en las transiciones térmicas del PVDF son más dependientes de las condiciones de procesamiento influido por la presencia de nanorellenos, que exclusivamente de las interacciones específicas entre el polímero y las nanopartículas. Las mejoras significativas en el módulo y el límite elástico del PVDF confirman claramente el efecto de refuerzo del BaTiO<sub>3</sub> y los CNT en los materiales compuestos de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub>; PVDF/CNT; PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT. Sin embargo, eso solo ocurre por debajo de la fracción de percolación de los CNT, señalando un efecto de refuerzo de los nanotubos a través de la transferencia de carga de los CNT a la matriz del PVDF.



## Referencias

- [1] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, y Q. M. Zhang, «High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n.º 25, pp. 3804-3806, jun. 2000.
- [2] D. Olmos, J. M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Uniformly dispersed submicrometre BaTiO<sub>3</sub> particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties», *Polym. Test.*, vol. 31, n.º 8, pp. 1121-1130, dic. 2012.
- [3] Z.-M. Dang, Y. Shen, y C.-W. Nan, «Dielectric behavior of three-phase percolative Ni–BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n.º 25, pp. 4814-4816, dic. 2002.
- [4] Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, y C.-W. Nan, «Study on dielectric behavior of a three-phase CF/(PVDF + BaTiO<sub>3</sub>) composite», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 369, n.º 1-2, pp. 95-100, feb. 2003.
- [5] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, y J. Bai, «BaTiO<sub>3</sub>-carbon nanotube/polyvinylidene fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n.º 18, pp. 182905-182905-3, nov. 2008.
- [6] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, y G.-H. Hu, «Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n.º 4, pp. 660-723, may 2012.
- [7] H.-W. Choi, Y.-W. Heo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, H.-Y. Lee, E.-T. Park, y Y.-K. Chung, «Effects of BaTiO<sub>3</sub> on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> #x2013;Ni #x2013;polymethyl methacrylate composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n.º 13, pp. 132910-132910-3, sep. 2006.
- [8] C. Pecharroman y J. S. Moya, «Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold», *Adv. Mater.*, vol. 12, n.º 4, pp. 294-297, feb. 2000.
- [9] Z.-M. Dang, S.-H. Yao, J.-K. Yuan, y J. Bai, «Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO<sub>3</sub> -Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites», *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n.º 31, pp. 13204-13209, ago. 2010.
- [10] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high

- energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [11] D. Olmos, F. Montero, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Structure and morphology of composites based on polyvinylidene fluoride filled with BaTiO<sub>3</sub> submicrometer particles: Effect of processing and filler content», *Polym. Compos.*, vol. 34, n.º 12, pp. 2094-2104, 2013.
- [12] E.-C. Chen y T.-M. Wu, «Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly(epsilon-caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n.º 6, pp. 1009-1015, jun. 2007.
- [13] J. Feng, J. Sui, W. Cai, J. Wan, A. N. Chakoli, y Z. Gao, «Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes–poly(l-lactide) composite», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, n.º 3, pp. 208-212, may 2008.
- [14] Y. Xu, W.-T. Zheng, W.-X. Yu, L.-G. Hua, Y.-J. Zhang, y Z.-D. Zhao, «Crystallization behavior and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites», *Chem Res Chin Univ*, vol. 26, pp. 491–495, 2010.
- [15] Q. X. Chen y P. A. Payne, «Industrial applications of piezoelectric polymer transducers», *Meas. Sci. Technol.*, vol. 6, n.º 3, p. 249, mar. 1995.
- [16] R. Gregorio y R. C. Capitão, «Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride)», *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 2, pp. 299-306, ene. 2000.
- [17] R. Gregorio Jr. y D. S. Borges, «Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)», *Polymer*, vol. 49, n.º 18, pp. 4009-4016, ago. 2008.
- [18] J. Serrado Nunes, A. Wu, J. Gomes, V. Sencadas, P. M. Vilarinho, y S. Lanceros-Méndez, «Relationship between the microstructure and the microscopic piezoelectric response of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases of poly(vinylidene fluoride)», *Appl. Phys. A*, vol. 95, n.º 3, pp. 875-880, feb. 2009.
- [19] J. Gomes, J. S. Nunes, V. Sencadas, y S. Lanceros-Mendez, «Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)», *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, n.º 6, p. 065010, jun. 2010.

- [20] E. Grossman y I. Gouzman, «Space environment effects on polymers in low earth orbit», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 208, pp. 48-57, ago. 2003.
- [21] R. I. Gonzalez, S. H. Phillips, y G. B. Hoflund, «In situ atomic oxygen erosion study of fluoropolymer films using X-ray photoelectron spectroscopy», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, n.º 3, pp. 1977-1983, may 2004.
- [22] Qun Xu Linghao He, «Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)», *Polym. Compos.*, vol. 31, n.º 5, pp. 921 - 927, 2009.
- [23] L. He, J. Sun, X. Zheng, Q. Xu, y R. Song, «Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 4, pp. 1905-1913, feb. 2011.
- [24] L. He, X. Zheng, y Q. Xu, «Modification of Carbon Nanotubes Using Poly(vinylidene fluoride) with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide: The Impact of Solvent», *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n.º 16, pp. 5257-5262, abr. 2010.
- [25] Daniel Tan, Yang Cao, Enis Tuncer, y Patricia Irwin, «Nanofiller Dispersion in Polymer Dielectrics», *Mater. Sci. Appl.*, vol. 4, n.º 4A, pp. 6-15, mar. 2013.
- [26] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, y J. W. Perry, «Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength», *Adv. Mater.*, vol. 19, n.º 7, pp. 1001-1005, abr. 2007.
- [27] M. J. Yang y Y. Dan, «Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n.º 3, pp. 243-250, dic. 2005.
- [28] B. J. Ash, R. W. Siegel, y L. S. Schadler, «Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites», *Macromolecules*, vol. 37, n.º 4, pp. 1358-1369, feb. 2004.
- [29] D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, y G. P. Karayannidis, «Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing», *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n.º 9, pp. 1965-1978, sep. 2005.

- [30] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, y J. Varlet, «Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6», *Polymer*, vol. 42, n.º 21, pp. 8759-8768, oct. 2001.
- [31] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, y J. González-Benito, «Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n.º 2, pp. 318-324, abr. 2007.
- [32] R. Serra-Gomez, G. Gonzalez-Gaitano, y J. Gonzalez-Benito, «Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1549-1556, sep. 2012.
- [33] D. Olmos, E. Rodriguez-Gutierrez, y J. Gonzalez-Benito, «Polymer structure and morphology of low density polyethylene filled with silica nanoparticles», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 11, pp. 2009-2021, nov. 2012.
- [34] S. F. Mendes, C. M. Costa, C. Caparros, V. Sencadas, y S. Lanceros-Mendez, «Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites», *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n.º 3, pp. 1378-1388, feb. 2012.
- [35] F. A. Sánchez, M. Redondo, y J. González-Benito, «Influence of BaTiO<sub>3</sub> submicrometric particles on the structure, morphology, and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n.º 8, p. n/a-n/a, feb. 2015.
- [36] R. K. Layek, S. Samanta, D. P. Chatterjee, y A. K. Nandi, «Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) - functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric  $\beta$  polymorph formation», *Polymer*, vol. 51, n.º 24, pp. 5846-5856, nov. 2010.
- [37] A. J. Lovinger, «Poly(Vinylidene Fluoride)», en *Developments in Crystalline Polymers—I*, D. C. Bassett, Ed. Springer Netherlands, 1982, pp. 195-273.
- [38] R. Song, D. Yang, y L. He, «Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n.º 20, pp. 8408-8417, jun. 2007.

### CAPÍTULO III

- [39] Q. Zhang, R. Adebisi, y J. Gladden, «Synthesize procedures, mechanical and electrical properties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposite thin films containing multiwalled carbon nanotubes», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 4, pp. 509-514, abr. 2012.
- [40] C.-M. Chang y Y.-L. Liu, «Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with non-reactive polymers through an ozone-mediated process for the preparation of a wide range of high performance polymer/carbon nanotube composites», *Carbon*, vol. 48, n.º 4, pp. 1289-1297, abr. 2010.
- [41] L.-Z. F. Z. -M. Dang, «Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites», *Mater. Sci. Eng. B*, n.º 2, pp. 140-144, 2003.



### **CAPÍTULO IV. Seguimiento por Fluorescencia de la piezorespuesta de materiales compuestos basados en PVDF relleno con partículas de BaTiO<sub>3</sub> y Nanotubos de Carbono**

#### **Resumen**

Se utilizó espectroscopia de fluorescencia de estado estacionario para estudiar las variaciones de la dinámica molecular del polifluoruro de vinilideno bajo la influencia de nanorellenos en materiales compuestos (partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y nanotubos de carbono, CNT). La novedad introducida en este tipo de estudios, aparte del sistema en sí, que no había sido estudiado de esta manera hasta el momento, consistió en analizar el efecto paralelo ejercido por la aplicación de un campo eléctrico externo. Para ello se prepararon materiales compuestos PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT de diferente composición dispersando a partir de disolución de DNSA y PVDF en dimetilformamida. Los materiales se prepararon por evaporación del disolvente (casting). La dinámica molecular del PVDF se estudio a partir del seguimiento de la respuesta fluorescente del DNS disperso en el polímero en función de la temperatura. Colocando los films a modo de dieléctrico entre dos electrodos transparentes de óxido de indio dopado con estaño (ITO), se realizaron dos series de experimentos en función de la temperatura con y sin aplicación de voltaje eléctrico (0V y 60V respectivamente).

#### **IV.1. Introducción**

En los últimos años los materiales nanocompuestos formados por polímeros rellenos con nanopartículas inorgánicas están recibiendo mucho interés pues se pueden llegar a alcanzar propiedades únicas, como por ejemplo, termomecánicas, eléctricas y ópticas [1– 4]. Se suele aceptar generalmente que lo comúnmente llamado “zona interfacial” juega un papel primordial a la hora de inducir cambios importantes en las propiedades de los polímeros rellenos con nanopartículas. La zona interfacial viene definida por la región que rodea a cada particular donde la dinámica de las cadenas del polímero pueden verse alteradas debido a un

## CAPÍTULO IV

contacto íntimo con las nanopartículas (dando lugar a movilidad restringida o facilitada dependiendo del caso, es decir, del tipo de interacciones existentes) [5]. Sin embargo, el estudio de esta región interfacial no es una tarea fácil y por eso es necesario realizar grandes esfuerzos dirigidos a cumplir ese objetivo.

Desde el punto de vista del comportamiento en servicio de los materiales compuestos, uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta es el estudio de las relajaciones térmicas experimentadas por el polímero bajo la influencia de la presencia de nanopartículas. Además en algunos casos esto se puede complicar cuando el material sufre cambios ante otra perturbación adicional a la que se los pudiera someter.

Este sería el caso de los materiales plásticos piezoeléctricos como el polifluoruro de vinilideno, PVDF, y copolímeros para los que el efecto de la temperatura podría ser distinto en función de la presencia o no de un campo eléctrico externo. La presencia de un campo eléctrico en estos materiales puede inducir la orientación de los dipolos del material ejerciendo por tanto modificaciones dimensionales del mismo y viceversa. Es razonable pensar que dicha orientación de dipolos debe influir en la dinámica macromolecular y por tanto, sería muy interesante poder realizar estudios de la dinámica molecular de un material plástico piezoeléctrico en función de la presencia o no de un campo eléctrico con la complejidad adicional de contar en el interior del polímero con nanopartículas de diferente naturaleza.

En los últimos años se han publicado muchos artículos en los que se trata el efecto ejercido por el tamaño de partículas de relleno en materiales compuestos y el confinamiento a nanoescala sobre la fusión y la transición vítrea de polímeros [6]. Sin embargo, los resultados obtenidos no se entienden del todo lo que implica la necesidad de realizar más investigación. Existen varias técnicas utilizadas para determinar transiciones térmicas en materiales. Hasta el momento, entre otras, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico-mecánico-dinámico probablemente son las técnicas más ampliamente difundidas para realizar la caracterización térmica de polímeros y/o materiales derivados de polímeros. Sin embargo, probablemente la mayor limitación



## CAPÍTULO IV

de estas técnicas cuando se utilizan para estudiar materiales multicomponentes es que ninguna de ellas ofrece la posibilidad de estudiar la dinámica de los polímeros a escala local.

Se sabe con certeza que la fluorescencia de ciertos grupos es sensible a sus inmediatos alrededores [7]. Por tanto, el uso de la fluorescencia de dichos grupos (fluoróforos) debería ser una buena idea para obtener información a escala local de los materiales bajo estudio.

La espectroscopía de fluorescencia es una técnica no destructiva que puede detectar procesos de relajación secundaria y transiciones de fase como la fusión de polímeros semicristalinos la formación de regiones vítreas procedentes de un estado líquido o gomoso [1, 8– 18]. Además, en el caso de materiales compuestos, cuando uno de los constituyentes sufre alguna transición térmica que implique generación de tensiones en el otro, cambios dimensionales o de polaridad, la fluorescencia de un grupo localizado en el constituyente que no sufre dicha transición podría ofrecer información al respecto. Recientemente, J. González-Benito y colaboradores [19] mostraron cómo la fluorescencia intrínseca del poliestireno, PS, permitió detectar en materiales compuestos de PS/BaTiO<sub>3</sub> la transición de Curie de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> en el interior del polímero.

Una de las sondas fluorescentes más utilizadas para estudiar cambios químico-físicos en su más inmediato entorno cuando se encuentra localizada en diferentes medios como polímeros o disolventes es el cromóforo dansilo [20– 22]. La incorporación de dansilo en el interior de un polímero con una concentración suficientemente bajo como para que no altere las propiedades del polímero puede ser una buena elección para estudiar diferentes tipos de interacciones entre el polímero y partículas de relleno así como cambios sufridos por el polímero bajo la influencia de la temperatura y otras perturbaciones como podría ser la presencia o no de un campo eléctrico. Dentro de las especies que contienen el grupo dansilo cabe destacar la dansil cadeverina ó [N-(5-Amino-pentil)-5-dimetil-amino-nafta-leno-1-sulfonamida] (Ver Figura IV-1).

## CAPÍTULO IV

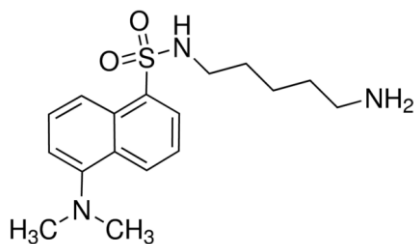


Figura IV-1.- Estructura química de la Dansilcadaverina (N-(5-Amino-pentil)-5-dimetil-amino-nafta-leno-1-sulfonamida).

Todos estos estudios suelen realizarse a partir de la representación de algún parámetro fotofísico obtenible de los espectros de fluorescencia en función de la variable considerada, por ejemplo, tipo de muestra (composición o cantidad de partículas, en el caso de un material compuesto), temperatura e intensidad de campo eléctrico. Entre los parámetros fotofísicos seleccionable cabe destacar la intensidad de fluorescencia y la longitud de onda promedio (primer momento) asociada al espectro de emisión de fluorescencia [18, 19, 23–25].

Sin embargo, se ha demostrado que la precisión en el análisis espectral (en cualquier tipo de espectroscopía aunque se encuentre más extendido en espectroscopía infrarroja) es en muchos casos mayor cuando se utiliza la aproximación denominada de correlación espectral en dos dimensiones (2D correlation spectroscopy) para analizar la dependencia espectral con respecto a alguna como la temperatura. Este tipo de análisis suele revelar detalles sobre interacciones específicas y cambios conformacionales que no son fácilmente detectable en los espectros tradicionales de una dimensión [26, 27].

La teoría de la espectroscopía de correlación en dos dimensiones (generalized two-dimensional 2D correlation spectroscopy) fue desarrollada por Noda [28– 30] en 1993, como una extensión de la espectroscopía de correlación 2D original propuesta por él mismo. Mediante el uso de la espectroscopía de correlación 2D es posible aumentar o mejorar la resolución espectral asociada a componentes individuales de los espectros o bandas específicas. En el análisis 2D, se pueden obtener dos tipos de mapas de correlación, sincrónico y asincrónico, que se generan a partir de un conjunto de espectros obtenidos a partir de fluctuaciones de

## CAPÍTULO IV

señales espectroscópicas. El método generalizado 2D puede trabajar con señales fluctuantes o que cambian en función del tiempo o de cualquier otra variable física como la temperatura, la presión, o incluso la concentración [31– 33].

La correlación de picos que aparecen en los mapas sincrónicos y asincrónicos representa tendencias en las variaciones, en fase o fuera de fase, de las intensidades de las bandas. Aunque la espectroscopía de correlación 2D se ha empleado fundamentalmente en espectroscopía infrarroja también se puede extender a cualquier tipo de espectroscopía como la de fluorescencia [27, 34, 35].

En este trabajo se pretende estudiar la dinámica molecular de un polímero piezoeléctrico, concretamente polifluoruro de vinilideno, PVDF, bajo la influencia de la presencia de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y nanotubos de carbón y la presencia o no de un campo eléctrico. Para ello se prepararán materiales nanocompuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT de diferentes composiciones, se introducirá una sonda fluorescente en el interior del polímero y se realizará un seguimiento de su fluorescencia en función de la temperatura. El análisis de los cambios espectrales se llevará a cabo mediante la utilización de diferentes parámetros fotofísicos y espectroscopía de correlación 2D.

### IV.2 Parte experimental

#### IV.2.1. Materiales

Como matriz polimérica se ha empleado Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) suministrado por Sigma-Aldrich ( $M_n \sim 10,700$ ;  $M_w \sim 27,500$  g/mol y densidad 1,78 g/cm<sup>3</sup>). Por otro lado, se utilizaron dos tipos de partículas para preparar los materiales compuestos: i) nanotubos de carbono de pared múltiple, CNT, adquiridos de Sigma-Aldrich (con una cantidad de carbono superior al 95 % en peso, un diámetro de 6 a 9 nm, longitud de unos 5µm y densidad de 2,5 g/cm<sup>3</sup>) y ii) partículas submicrométricas de titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>) suministradas por la empresa Nanostructured and

## CAPÍTULO IV

amorphous materials (estructura tetragonal, diámetro medio de 200 nm, 99,9% de pureza y densidad de 6,02 g/cm<sup>3</sup>). En la Figura II-1 del capítulo II se puede ver el aspecto de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> comerciales.

Como sonda fluorescente se utilizó mono-dansilcadaverina, DNSCad, con masa molecular de 335.46 g/mol y suministrada por Sigma-Aldrich. Se empleó como disolvente el N, N-dimetilformamida, DMF, anhidro 99,8%.

### IV.2.2. Preparación de las muestras

Se prepararon diferentes mezclas de PVDF, BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT. En la Tabla IV-1 se recogen los códigos de las muestras preparadas para este estudio y la cantidad relativa de cada componente.

Tabla IV-1.- Códigos para las muestras preparadas y la cantidad relativa de cada componente en las muestras

<b>Muestra</b>	<b>PVDF (% wt)</b>	<b>BaTiO<sub>3</sub> (% wt)</b>	<b>CNT (% wt)</b>
PVDF	100	0.0	0.0
PVDF-40BT	60.0	40.0	0.0
PVDF-0.5CNT	99.5	0.0	0.5
PVDF-40BT-0.5CNT	59.5	40.0	0.5

Se prepararon películas de los materiales nanocompuestos siguiendo varios pasos:

- Se prepara una disolución de MDNSC en DMF: concentración 10<sup>-3</sup> mol/L.
- Se prepara una disolución de PVDF en DMF: 3g de PVDF puro en 6 mL de DMF.
- Se prepara una disolución de PVDF/DNSCad/DMF de tal manera que finalmente se consiga 10<sup>-3</sup> moles de MDNSC por kg de PVDF. Cabe mencionar que la cantidad de sonda se añade a cada disolución en función de la masa del polímero.
- Una vez preparada la disolución de PVDF/DNSCad/DMF se agita con un agitador magnético a 4 rpm a una temperatura de 80 °C.

#### CAPÍTULO IV

- v) Se preparan suspensiones en DMF de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  y MWCNT según corresponda dependiendo de la composición final del material compuesto a preparar mediante agitación por ultrasonidos durante 2hrs a temperatura ambiente.
- vi) La disolución de PVDF/DMF/DNSCad se mezcla con la suspensión de  $\text{BaTiO}_3$ , MWCNT ó  $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNT}$ , (Ver Tabla IV-1) y se agita durante media hora mediante ultrasonidos.
- vii) La suspensión con todos los componentes se depositan sobre una superficie lisa de vidrio y se deja evaporar el disolvente para finalmente obtener películas finas de los materiales compuestos (Tabla IV-1) mediante el método denominado “casting”. El proceso de evaporación se realizó a temperatura ambiente durante 14 h más 1h a temperatura ambiente y vacío más 1h a  $60^\circ\text{C}$ .
- viii) Finalmente los prefilms se colocan en medio de dos portas de ITO (óxido de indio dopado con estaño) transparentes y conductores y se introducen en una estufa a  $190^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. En la Figura IV-2 se pueden observar los materiales ya procesados para ser estudiados por fluorescencia. Se puede observar como sobre la parte conductora de los portas de ITO se han conectado cables para inducir el potencial necesario mediante una fuente de alimentación para generar el campo eléctrico al que van a ser sometidos los materiales.

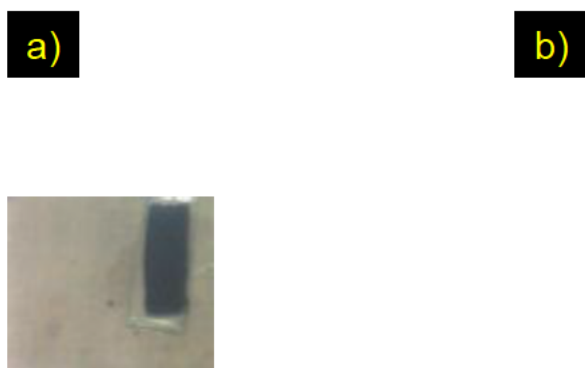


Figura IV-2.- Materiales procesados para ser estudiados por fluorescencia.

### IV.2.3. Técnicas

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron utilizando un espectrofluorímetro FS-900 CDT de Edinburgh Analytical Instruments. Se realizaron espectros de emisión entre 360 y 640 nm, excitando a 340 nm, con una resolución de 0,5 nm, empleando dos barridos y una longitud de onda de excitación de 340 nm. Las muestras conectadas a una fuente de alimentación (AD Instruments del modelo: PS3033) se introducen en un horno SPECAC abierto al que se le acopla una fibra óptica bifurcada mediante la cual se puede excitar a la muestra y recoger la correspondiente fluorescencia. De esta manera se puede aplicar temperatura y voltaje al mismo tiempo (ver Figura IV-3).

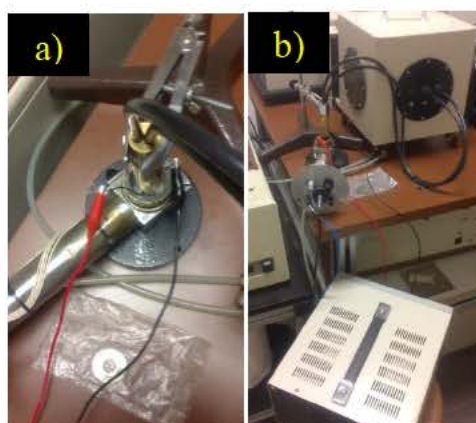


Figura IV-3.- Secuencia de preparación de los materiales para realizar los seguimientos de fluorescencia en función de la temperatura a un valor de voltaje aplicado constante.; a) fibra óptica colocada en horno y conexiones y b) dispositivo de medidas completo en el que se observa horno, fibra óptica, fuente de alimentación y fluorímetro.

Mediante un controlador de temperaturas, con una precisión de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  y a través de un programa de control de temperaturas se sometió a las muestras a un programa controlado de temperaturas como el que se representa en la Figura IV-4 para estudiar la fluorescencia de las muestras en función de la temperatura recogiendo espectros en función del tiempo. Se puede observar que se realizaron en todos los casos dos rampas de temperatura, una de



## CAPÍTULO IV

calentamiento y otra de enfriamiento, ambas con una pendiente de 2,25 °C/min.

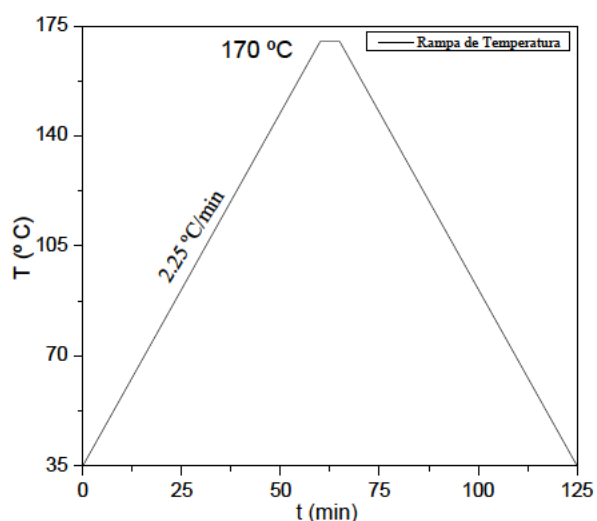


Figura IV-4.- Programa controlado de temperaturas.

Para todos los materiales bajo estudio la evolución de los espectros en función de la temperatura se estudió con y sin aplicación de campo eléctrico. En el primer caso sin aplicar voltaje y en el segundo aplicando un voltaje desde la fuente de alimentación de 60V.

### IV.3 Resultados y discusión

En la Figura IV-5 se muestran los espectros de emisión a 30°C y 170°C de la dansilcadaverina en PVDF para los distintos materiales considerados sin aplicar campo eléctrico. En todos los casos se puede observar la típica banda ancha del grupo dansilo y derivados [16, 36– 39] que ocupa prácticamente el intervalo de longitudes de onda considerado que va desde 360 nm hasta 660 nm. Por otro lado se puede ver que en todos los casos el máximo de intensidad aparece en torno a 510 nm. Es bien conocido que grupo dansilo es un fluoróforo de los denominados solvatocrómicos, es decir, tanto su absorción como emisión de fluorescencia se ven muy afectadas por las interacciones específicas entre el cromóforo y las moléculas del disolvente o grupos químicos de su entorno más inmediato[15]. En particular, cuando el entorno es muy polar la banda del

## CAPÍTULO IV

dansilo se encuentra desplazada hacia el rojo pudiendo llegar a valores cercanos a 550 nm en acetonitrilo a temperatura ambiente, sin embargo, cuando el entorno es muy poco polar el dansilo puede emitir a energías mayores encontrándose el máximo de emisión de la dansilcadaverina en torno a 460 nm cuando se encuentra disuelta en ciclohexano. No obstante existen otros factores que pueden afectar al desplazamiento de la banda como son la existencia de interacciones específicas como puede ser la formación de enlaces de hidrógeno y la viscosidad del medio o rigidez en entornos sólidos.

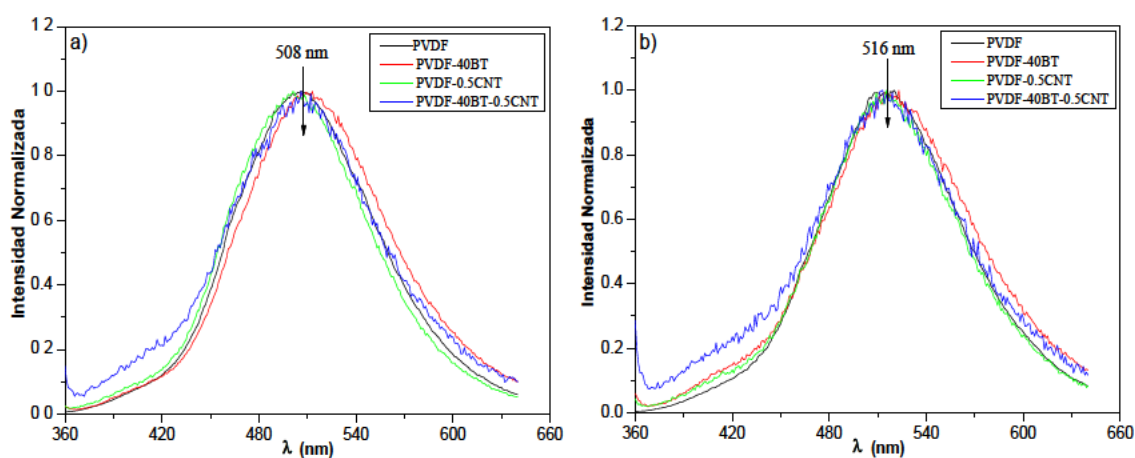


Figura IV-5.- Representación de la Intensidad de fluorescencia normalizada: a) Temperatura ambiente y b) 170 ° C (sin aplicación de campo eléctrico).

Este fenómeno se puede explicar de manera muy sencilla considerando que los desplazamientos de la banda de emisión de fluorescencia en la dansilcadaverina ocurren por acoplamiento dipolar en el estado excitado[40]. Cuando se produce la excitación del fluoróforo en él se crea un momento dipolar mucho mayor que puede interaccionar con los grupos polares que lo rodean consiguiendo que se reorienten de tal manera que exista un acoplamiento dipolar lo suficientemente intenso como para que la energía asociada al estado excitado disminuya al producirse una estabilización del sistema. En esa situación la desexcitación por emisión de fluorescencia ocurrirá desde un estado de menor energía y consecuentemente la banda de fluorescencia aparecerá a mayores longitudes de onda o desplazada al rojo. Por tanto, cuanto mayor polaridad de los grupos que rodean al dansilo mayor acoplamiento dipolar y por tanto mayor desplazamiento al rojo. Además cuanto menor sea el tiempo de



## CAPÍTULO IV

relajación de los grupos que se acoplan, más efectivo será el acoplamiento dipolar y por tanto el desplazamiento al rojo. Pero dicho tiempo de relajación está directamente relacionado con la capacidad para poder moverse los grupos que se acoplan, es decir, la viscosidad del medio. Por tanto, menor viscosidad debe implicar acoplamiento más efectivo y por tanto mayor desplazamiento al rojo de la banda de emisión fluorescente.

El hecho de que la banda de emisión se encuentre cerca de 510 nm en todos los materiales bajo estudio es indicativo de un entorno altamente polar como así es de esperar para el grupo dansilo inmerso en PVDF con dipolos claramente definidos entre el átomo de flúor en un lado de la cadena macromolecular altamente electronegativo y el grupo metilo con escasa densidad de carga negativa al otro lado de la cadena polimérica. No obstante esta longitud de onda del máximo es ligeramente inferior a la observada para la dansilcadaverina en acetonitrilo (a unos 550 nm) la razón de este resultado puede asociarse a un entorno más rígido pues el PVDF por debajo en el intervalo de temperaturas estudiado es un sólido o un líquido muy viscoso (por encima de 165 °C) mientras que el acetonitrilo a temperatura ambiente en un líquido poco viscoso.

Solamente se pueden observar ligerísimas variaciones en la posición del máximo de emisión en función de la composición de los materiales compuestos. Al añadir un 40% de BaTiO<sub>3</sub> la banda de emisión de la dansilcadaverina se encuentra ligeramente desplazada al rojo respecto a la DNSCad en PVDF puro lo que podría ser indicativo de un aumento en la polaridad del entorno de la sonda fluorescente. Esto último tendría sentido si la sonda se localizara en las cercanías de las partículas de BaTiO<sub>3</sub>, lo suficientemente cerca como para interaccionar con los grupos superficiales altamente polares. Por el contrario, al añadir CNT al PVDF el espectro de emisión de la DNSCad aparece ligeramente desplazada al azul. En este caso podría deberse a lo contrario pues el carácter superficial de los CNT es preferentemente apolar. Además, como se vio en el Capítulo III, la adición de CNT confiere al material una rigidez adicional que, en cierta manera, también podría contribuir al desplazar hacia el azul la banda de emisión fluorescente de la DNSCad. De hecho, se puede observar cómo la adición conjunta de BaTiO<sub>3</sub> y CNT mantiene la posición de la banda de emisión en el mismo lugar que tenía en PVDF puro. Por otro lado, el aumento de

## CAPÍTULO IV

temperatura en todos los casos da lugar a un desplazamiento de la banda hacia el rojo como era de esperar si se considera que existe un acoplamiento dipolar más efectivo además de aumentar la población de los niveles vibracionales de más energía en el estado fundamental (activación térmica) [16, 18]

En la Figura IV-6 se muestran los espectros de la dansilcadaverina en función de la temperatura en los cuatro materiales bajo estudio sin someterlos a campo eléctrico externo. El efecto de la temperatura se ha estudiado tanto para el calentamiento de la muestra desde 35°C hasta 170°C y como para el enfriamiento desde 170°C hasta 35°C. Cuando la temperatura aumenta en el primer calentamiento se pueden observar dos fenómenos: i) la intensidad global de fluorescencia disminuye y ii) la banda de emisión se desplaza a mayores longitudes de onda (desplazamiento al rojo).

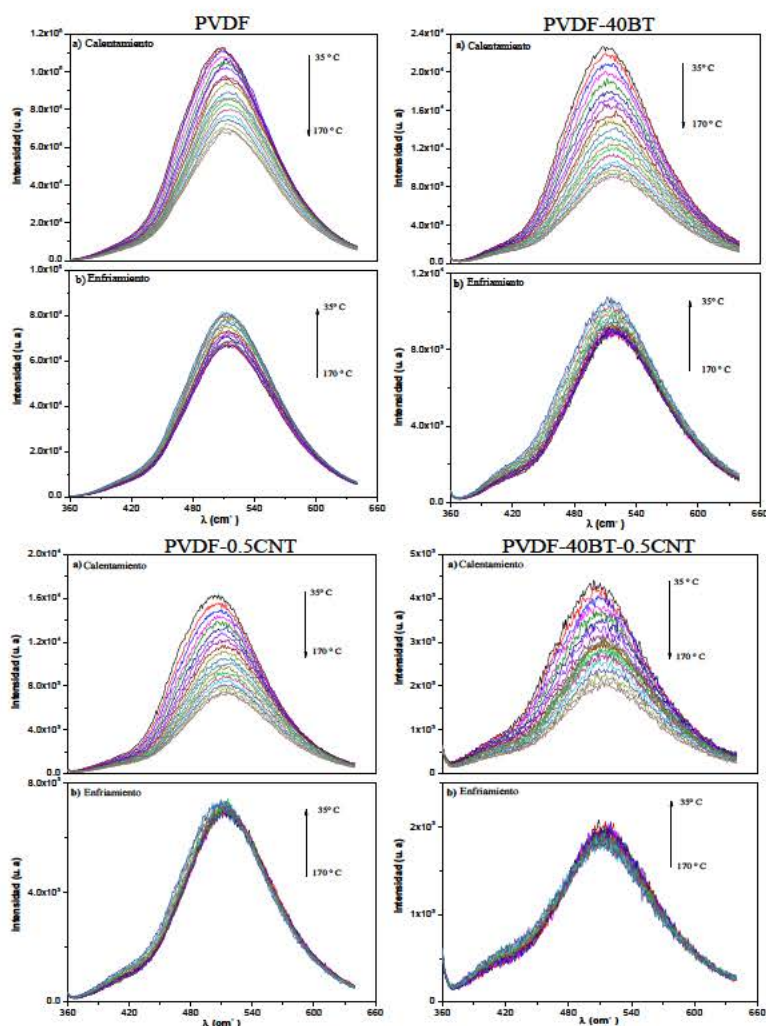


Figura IV-6.- Evolución de los espectros para todos los materiales bajo estudio en función de la temperatura (sin aplicación de campo eléctrico).

## CAPÍTULO IV

La primera observación se puede interpretar en términos de un aumento en el número de procesos no radiativos representados en el incremento de la constante cinética asociada a dichos procesos,  $k_{nr}$ .

Generalmente, los desplazamientos solvatocrómicos y termocrómicos observados en los espectros de emisión fluorescente de algunos fluoróforos pueden explicarse a partir de la ecuación de Lippert:

$$\Delta = A - B = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \left[ \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right] + \text{constante} \quad (\text{IV-1})$$

O la ecuación

$$\frac{\Delta_F}{\Delta T} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hca^3} \cdot \frac{\Delta(f(\epsilon) - f(n^2))}{\Delta T} \quad (\text{IV-2})$$

Donde  $A$  y  $F$  son los números de onda para los máximos de los espectros de absorción y emisión respectivamente;  $\mu_e$  y  $\mu_g$  los momentos dipolares de los estados excitado, respectivamente;  $\epsilon$ , la constante dieléctrica,  $n$  el índice de refracción,  $a$  el radio de la cavidad donde el cromóforo se encuentra inmerso,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $T$  la temperatura absoluta. Además,

$$f(\epsilon) = \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \quad (\text{IV-3})$$

Y

$$f(n^2) = \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \quad (\text{IV-4})$$

Las ecuaciones IV-1, IV-2, IV-3 y IV-4 reflejan el hecho de que los desplazamientos solvatocrómicos o termocrómicos dependen principalmente de cambios en las propiedades físicas del disolvente ( $\epsilon$ ,  $n$ , y viscosidad) [41, 42]. En disolvente de baja viscosidad, normalmente hay un desplazamiento al azul cuando la temperatura aumenta [42]. Este aspecto es aparentemente opuesto a los resultados observados en la Figura IV-6 donde se observa un desplazamiento al rojo. Sin embargo, en el caso que se trata

## CAPÍTULO IV

es necesario tener en cuenta que la matriz polimérica de PVDF se puede considerar como el disolvente donde el grupo fluorescente se encuentra inmerso. Por tanto, la relajación del disolvente debería estar restringida debido a la alta viscosidad del medio. En sistemas rígidos, como polímeros cristalinos por debajo de su temperatura de fusión o amorfos por debajo de su temperatura de transición vítrea, los desplazamientos termocrómicos suelen ser batocrómicos [15,43, 44].

Varios podrían ser los fenómenos causantes de los cambios espectrales observados en la Figura IV-6 inducidos por la temperatura: i) una disminución del tiempo de relajación del disolvente favoreciendo el acoplamiento dipolar en estado excitado; ii) cambios en la constante dieléctrica del disolvente; iii) cambios en el índice de refracción del disolvente y (iv) un aumento en la población de los niveles vibracionales superiores de la dansilcadaverina en el estado fundamental (activación térmica).

Una disminución del tiempo de relajación del disolvente (tiempo de reorientación de dipolos del PVDF respecto al dipolo inducido en estado excitado de la dansilcadaverina) debería dar lugar a un acoplamiento dipolar más efectivo entre los dipolos del disolvente (el polímero) y el fluoróforo (dansilcadaverina) en su estado excitado. Este efecto generaría una mayor estabilización del estado excitado y por tanto un desplazamiento al rojo[45]. Sin embargo, justificar desplazamientos batocrómicos en términos de mecanismos de relajación de disolvente en medios rígidos no parece muy razonable pues, el tiempo de reorientación de dipolos debe ser mucho más largo que el tiempo de vida de fluorescencia de la dansilcadaverina. Por tanto, la probabilidad de que el estado excitado se estabilice por acoplamiento dipolar es poco probable.

La ausencia del típico efecto termocrómico (desplazamiento al azul al aumentar la temperatura) se puede justificar a partir de la ecuación. (IV-1). La mayoría de las propiedades físicas de los polímeros (capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, índice de refracción) muestran una discontinuidad cuando ocurre una transición térmica como una fusión,  $T_m$ , una transición vítrea,  $T_g$ , etc. En general, para un polímero altamente cristalino a temperaturas por debajo de la

## CAPÍTULO IV

temperatura de fusión o para un polímero amorfo a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , es casi constante con la temperatura [46, 47]. Por otro lado, como el índice de refracción,  $n$ , está directamente relacionado con cambios en la densidad del medio [48, 49] es razonable pensar que “ $n$ ” tendrá variaciones despreciables a temperaturas inferiores a las de transición mencionadas anteriormente,  $T_g$  ó  $T_m$ , pues en esas situaciones la disminución de densidad es muy poca al aumentar la temperatura. Suponiendo por tanto que la variación en  $\epsilon$  y  $n$  es despreciable con la temperatura en sistemas rígidos o altamente viscosos, no se pueden esperar desplazamientos espectrales al azul.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente parece que sólo hay una explicación de los desplazamientos al rojo observados en la Figura IV-6 y es la consideración del aumento en la población de los niveles vibracionales más altos en energía del estado electrónico fundamental de la dansilcadaverina. Este efecto sería el origen de la disminución de energía asociada a la transición que da lugar a la emisión fluorescente.

En relación a la intensidad de fluorescencia existen estudios sobre sondas y marcadores fluorescentes inmersos en sistemas poliméricos que muestran cambios significativos en la tendencia asociada a la variación de la intensidad de fluorescencia a ciertos valores de temperatura y que generalmente se atribuyen a grandes cambios en el índice de refracción del sistema [45, 49] Estos fenómenos se pueden entender a partir de la consideración de la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = \frac{k_F^0 n^2}{k_F^0 n^2 + k_{nr}} \propto I(\text{intensidad de fluorescencia}) \quad (\text{IV-5})$$

Donde  $k_F$  y  $k_{nr}$  son las constantes cinéticas de fluoprescencia y no radiativa, respectivamente y  $k_F^0$  es una constante independiente de la temperatura

En la Figura IV-7 se representa la intensidad integrada de fluorescencia de la dansilcadaverina en función de la temperatura durante el calentamiento para todas las muestras bajo estudio. Se puede observar cómo la intensidad de fluorescencia disminuye de manera prácticamente lineal con la



## CAPÍTULO IV

temperatura. Según la ecuación. (IV-5) la disminución en la intensidad de fluorescencia puede estar asociada simplemente al aumento del número de procesos no radiativos que dan lugar a desexcitación o al aumento de  $k_{nr}$ . Sin embargo, en principio cabría esperar que al realizar el recorrido inverso en términos de temperatura, es decir, un enfriamiento desde 170°C, se debería recuperar la mayor parte de la intensidad de emisión perdida, cosa que no ocurre (Figura IV-7). Una posible explicación a este resultado puede ser la siguiente: al aumentar la temperatura se favorece la relajación del PVDF en torno al dipolo en estado excitado de la dansilcadaverina ayudando a un acoplamiento óptimo entre los dipolos del PVDF y el dipolo de estado excitado de la Dansilcadaverina. En cierta manera este acoplamiento debe favorecer la desexcitación de la dansilcadaverina mediante procesos no radiativos puesto que la probabilidad de producirse transferencia de energía debe ser mayor. Además, la aparición de este acoplamiento mediante interacciones suficientemente fuertes podría hacer que el proceso no sea reversible. De hecho al enfriar no se aporta energía para vencer interacciones sino todo lo contrario. El hecho de que aún así se vea algo de recuperación en la intensidad puede ser debido a la disminución de procesos no radiativos por colisiones. El hecho de que no se observe ningún cambio brusco de pendiente en la Figura IV-7 puede ser un indicativo de ausencia de transiciones térmicas en el intervalo de temperaturas estudiado [49] o que el método no es suficientemente sensible para detectarlas.

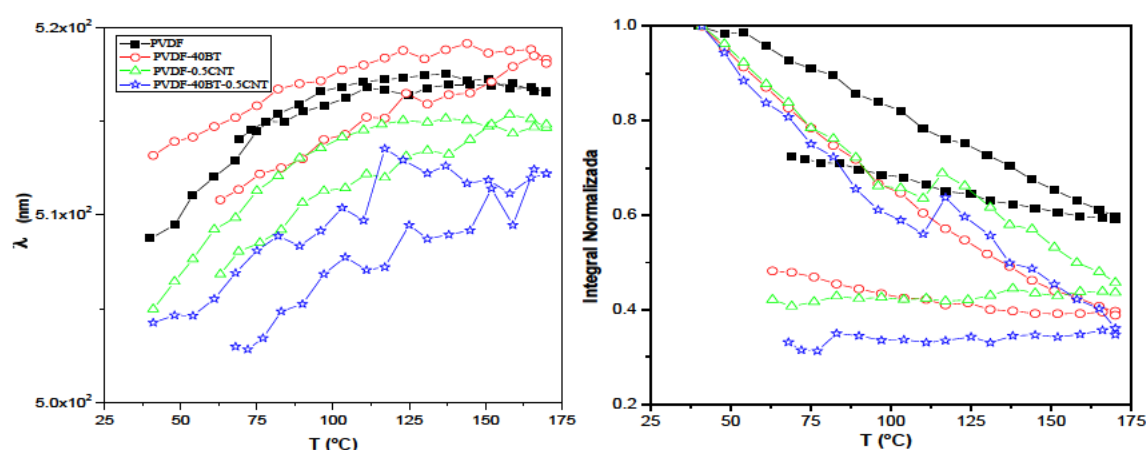


Figura IV-7.- Primer momento e intensidad integrada normalizada de la fluorescencia de la dansilcadaverina (en todos los materiales bajo estudio) en función de la temperatura (sin aplicación de campo eléctrico).

## CAPÍTULO IV

Otro parámetro fotofísico que suele ser bastante sensible a cambios químico-físicos del entorno de fluoróforos es el denominado primer momento del espectro de fluorescencia,  $\langle \lambda \rangle$ , que se puede definir como:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\sum I(\lambda_i) \cdot \lambda_i}{\sum I(\lambda_i)} \quad (\text{IV-6})$$

Donde  $I(\lambda_i)$  es la intensidad de fluorescencia a un valor de longitud de onda de emisión  $\lambda_i$ .

En la Figura IV-7 se representa el valor del primer momento de la fluorescencia de la dansilcadaverina en función de la temperatura durante el calentamiento para todas las muestras bajo estudio. En esta representación se observa con claridad cómo la longitud de onda promedio asociada a los espectros de emisión fluorescente aumenta con la temperatura (desplazamiento batocrómico o al rojo, Figura IV-7) hasta un valor de temperatura a partir del cual la pendiente de la representación disminuye de manera clara llegando incluso en algunos casos a estabilizarse. Se observa que los valores de temperatura a los cuales se produce dicho cambio varían en función del tipo de material (Figura IV-7): 137°C para PVDF; 125°C para PVDF-40BT; 116°C para PVDF-0.5CNT y 117°C para PVDF-40BT-0.5CNT. En el rango de bajas temperaturas antes del cambio, el aumento continuo en  $\langle \lambda \rangle$  o disminución en número de ondas con la temperatura puede deberse simplemente a un aumento de la población de los niveles vibracionales de más alta energía del estado electrónico fundamental de la dansilcadaverina. A temperaturas suficientemente altas (entre 115°C y 140°C) el valor del primer momento se estabiliza permaneciendo casi constante según el material. Este resultado sugiere que debe existir un efecto opuesto en términos de desplazamiento espectral que compite con el aumento de la población de niveles vibracionales de más alta energía (activación térmica). Este efecto podría ser similar al observado en disolventes de baja viscosidad [41, 42] (desplazamiento hipsocrómico al aumentar la temperatura debido a cambios en las propiedades del disolvente,  $n$  y  $\epsilon$ ). En general, el fenómeno de transición vítrea y fusión suponen una variación brusca en la densidad

## CAPÍTULO IV

de un polímero y por tanto de su índice de refracción. Por tanto, en el rango de altas temperaturas considerado, puede haber considerables cambios en las propiedades del medio que implicarían desplazamientos al azul contrarios a la tendencia impuesta por la activación térmica. Este hecho explicaría las pequeñas o casi nulas variaciones de  $\langle \lambda \rangle$  a altas temperaturas. Para el PVDF el intervalo de temperaturas considerado en el estudio se encuentra por encima de su  $T_g$  por lo que los cambios observados en la Figura IV-7 deben asociarse al comienzo de la fusión del PVDF. Además se observa que el fenómeno es reversible en un enfriamiento, es decir, el valor del primer momento se recupera al disminuir la temperatura desde 170°C, cosa que no ocurría con la intensidad. Según lo anterior se podría concluir que el seguimiento del primer momento de la fluorescencia es lo suficientemente sensible como para detectar transiciones térmicas en el PVDF. En particular, los resultados obtenidos sugieren que a temperaturas entre 115°C y 140°C comienza el proceso de fusión en el PVDF para los materiales estudiados. El hecho de que la transición se observe a temperaturas más bajas en presencia de nanotubos de carbono puede ser debido a una mejora en la transferencia de calor habida cuenta de la buena conductividad térmica de los nanotubos de carbono.

En la Figura IV-8 se muestran los espectros de emisión a 35°C y 170°C de la dansilcadaverina en PVDF para los distintos materiales considerados ante un campo eléctrico generado al aplicar con una fuente de alimentación una diferencia de potencial de 60V.

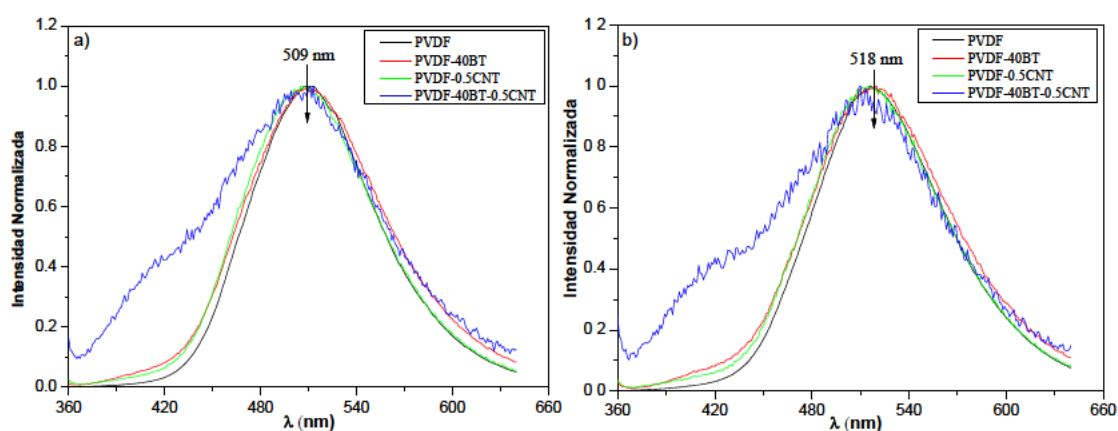


Figura IV-8.- Representación de la Intensidad de fluorescencia normalizada: a) Temperatura ambiente y b) 170 ° C (con aplicación de campo eléctrico, 60V).



## CAPÍTULO IV

En todos los casos se vuelve a observar la típica banda ancha del grupo dansilo. Lo cierto es que las variaciones en la posición del máximo respecto a los espectros de los mismos materiales sin ser sometidos a campo eléctrico son mínimas, unos 2 nm de desplazamiento al rojo, casi dentro de la resolución asociada a los espectros. Estos resultados se podrían explicar simplemente con la consideración de un ligero aumento en la polaridad de los sistemas por orientación de dipolos al aplicar el campo eléctrico.

En la Figura IV-9 se muestran los espectros de la dansilcadaverina en función de la temperatura en los cuatro materiales bajo estudio sometidos al campo eléctrico externo generado por la aplicación de una diferencia de potencial de 60V. El efecto de la temperatura se ha estudiado tanto para el calentamiento de la muestra desde 35°C hasta 170°C y como para el enfriamiento desde 170° hasta 35°C.

## CAPÍTULO IV

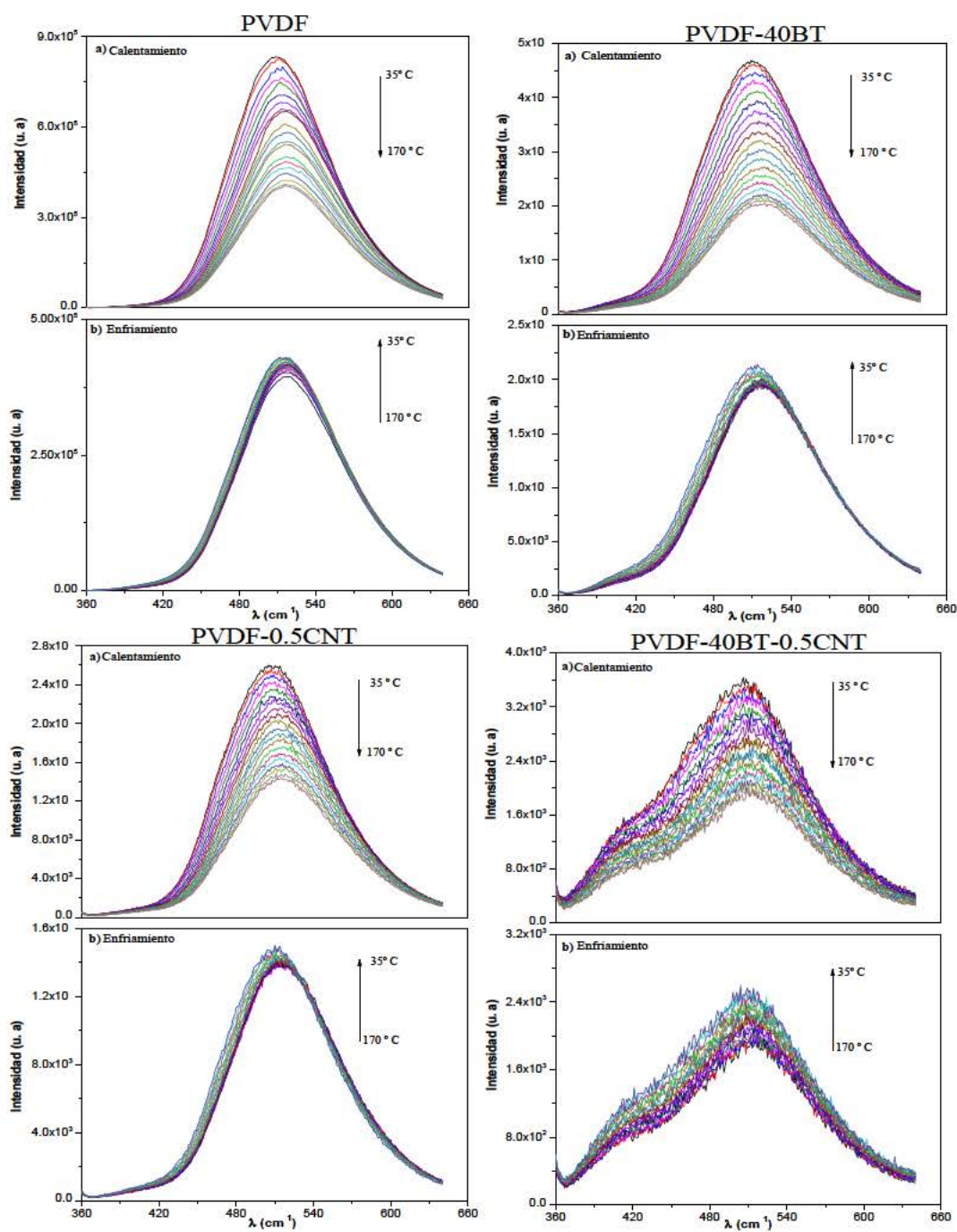


Figura IV-9.- Evolución de los espectros para todos los materiales bajo estudio en función de la temperatura (con aplicación de campo eléctrico, 60 V).

En la Figura IV-10 se representa el primer momento y la intensidad integrada de fluorescencia de la dansilcadaverina en función de la temperatura durante el calentamiento para todas las muestras bajo estudio.

## CAPÍTULO IV

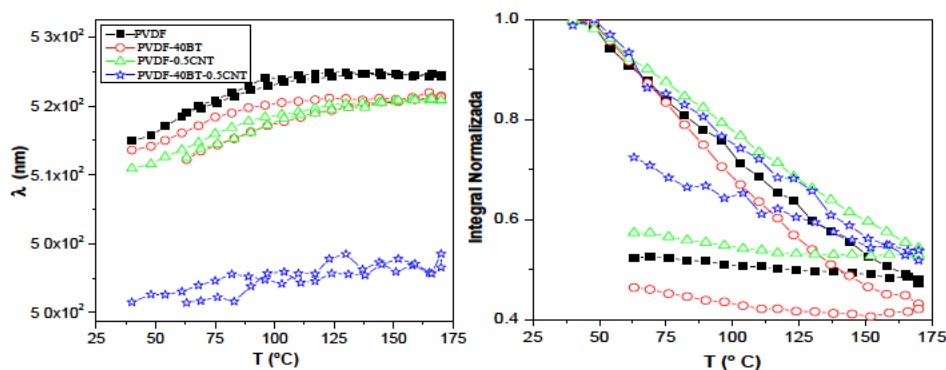


Figura IV-10.- Primer momento e intensidad integrada normalizada de la fluorescencia de la dansilcadaverina (en todos los materiales bajo estudio) en función de la temperatura (con aplicación de campo eléctrico, 60 V).

Se pueden observar las mismas tendencias que en el caso de los materiales sin ser sometidos a campo eléctrico por lo que se podrían ofrecer las mismas explicaciones y llegar a las mismas conclusiones.

No obstante, si se quieren ver más diferencias entre la aplicación o no de campo eléctrico quizás sería más interesante colocar los resultados correspondientes solapados en un mismo gráfico. Por ejemplo, en la Figura IV-11 se representan los valores del primer momento de la fluorescencia en función de la temperatura para todos los materiales bajo estudio comparando aquellos que fueron sometidos a campo eléctrico con aquellos que no fueron sometidos a campo eléctrico.

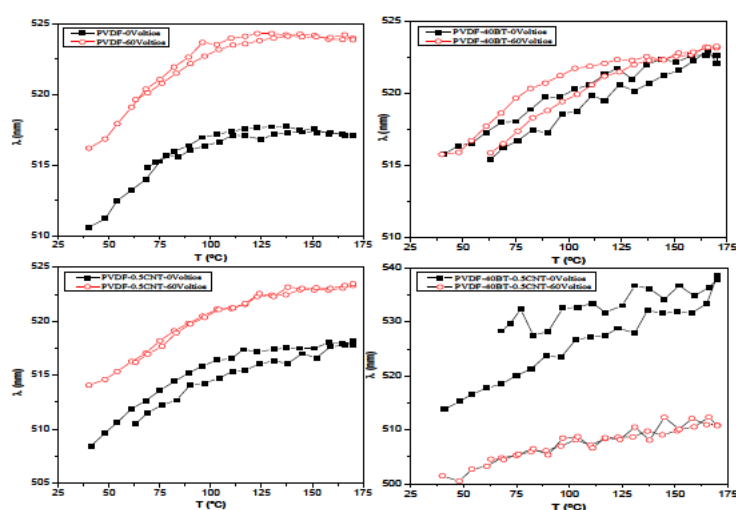


Figura IV-11.- Comparación de la evolución de  $\langle \lambda \rangle$  en función de la temperatura al aplicar y no aplicar campo eléctrico.

## CAPÍTULO IV

Fundamentalmente se pueden realizar dos observaciones: i) en general, el valor de la longitud de onda promedio es mayor cuando se aplica campo eléctrico y ii) la estabilización del valor de la longitud de onda promedio ocurre a temperaturas más altas al aplicar campo eléctrico a los materiales. La primera observación puede simplemente explicarse en términos de polaridad. Al aplicar campo eléctrico hay mayor orientación de dipolos por tanto mayor polaridad que debería inducir mayor desplazamiento al rojo. Por otro lado, la segunda observación podría explicarse en función de una mayor rigidez del sistema asociada probablemente a mayor orientación macromolecular por efecto de la aplicación del campo eléctrico. Es decir, es necesaria mayor energía para vencer las interacciones que hacen que las macromoléculas estén ordenadas en regiones cristalinas. Además, la aplicación del campo debería inducir una deformación inversa (reducción del espesor) del PVDF habida cuenta de su efecto piezoeléctrico. De hecho las diferencias son menores cuando el contenido en PVDF es menor, es decir, para las muestras con un 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub>.

Como se puede observar en las Figuras IV-5 y IV-8 la dansilcadaverina en PVDF para los distintos materiales bajo estudio presenta una fluorescencia considerable centrada en torno a 510 nm cuando la excitación se produce a 340 nm. A medida que la temperatura aumenta en general la intensidad de fluorescencia disminuye tanto en ausencia como presencia de campo eléctrico. Utilizando estos espectros (Figuras IV-6 y IV-9) se llevó a cabo el análisis bidimensional (2D correlation spectroscopy). En las Figuras IV-12, IV-13, IV-14, IV-15, IV-16, IV-17, IV-18 y IV-19 se muestran los correspondientes mapas de correlación 2D. Con este análisis se pretenden visualizar posibles correlaciones entre bandas solapadas no observadas en los espectros de fluorescencia convencionales.

En primer lugar se van a presentar los mapas de correlación correspondientes a los experimentos en función de la temperatura en ausencia de campo eléctrico. Los espectros 2D síncronos (Figuras IV-12 a, IV-13 a; IV-14 a, IV-15 a) muestran para todos los materiales bajo estudio un fuerte auto-pico a unos 510 nm. La intensidad de los auto-picos tiene tendencia negativa frente a la temperatura y en este caso representa la medida global del cambio en la intensidad de fluorescencia inducida por el número de procesos no radiativos que dan lugar a desexcitación de la



## CAPÍTULO IV

dansilcadaverina. La forma de los mapas en todos los casos es similar por lo que se puede concluir que la presencia de  $\text{BaTiO}_3$  y CNT, al menos para las muestras consideradas, no altera el efecto producido por la temperatura. Los mapas asíncronos (Figuras IV-12 b, IV-13 b; IV-14 b, IV-15 b) son antisimétricos respecto de la diagonal y simplemente corroboran la no existencia de picos cruzados o correlación de bandas, es decir no deben existir bandas solapadas que se correlacionen entre sí bajo el efecto de la temperatura.

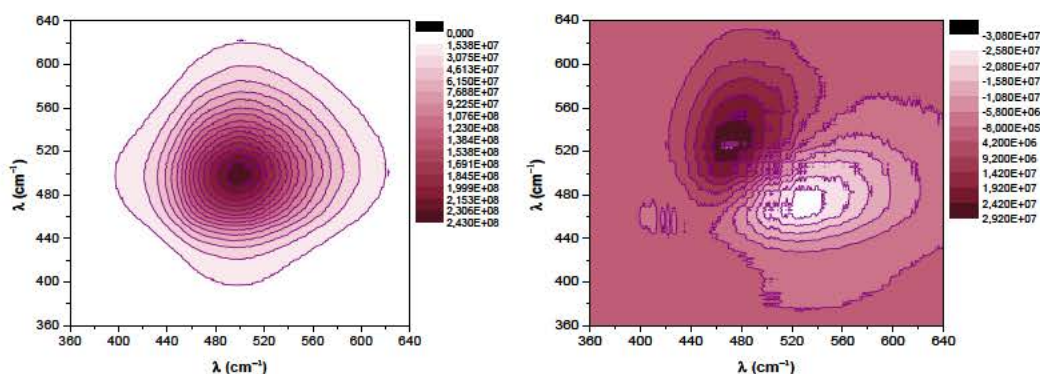


Figura IV-12.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF sin aplicación de campo eléctrico: a) síncrono; b) asíncrono.

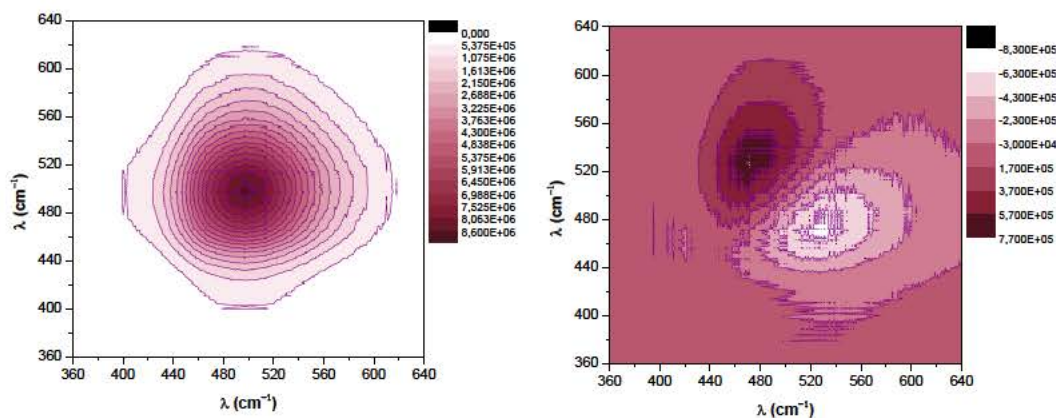


Figura IV-13.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-0.5CNT sin aplicación de campo eléctrico: a) síncrono; b) asíncrono.

## CAPÍTULO IV

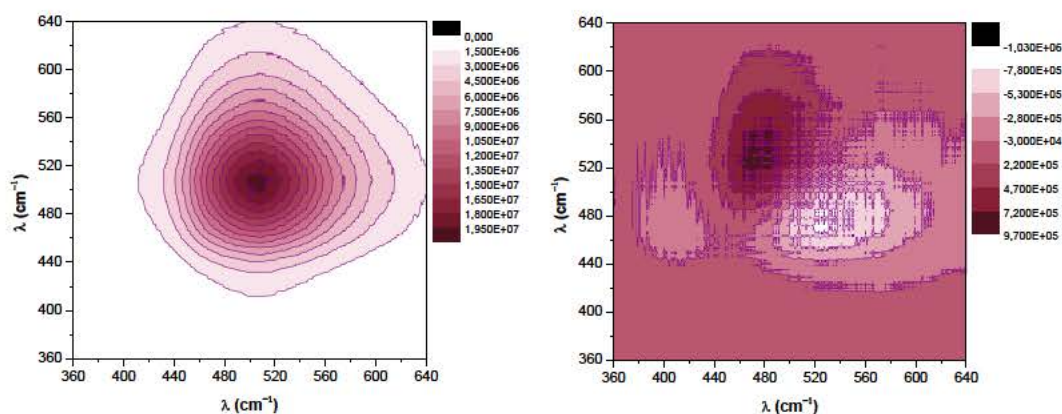


Figura IV-14.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-40BT sin aplicación de campo eléctrico: a) síncrono; b) asíncrono.

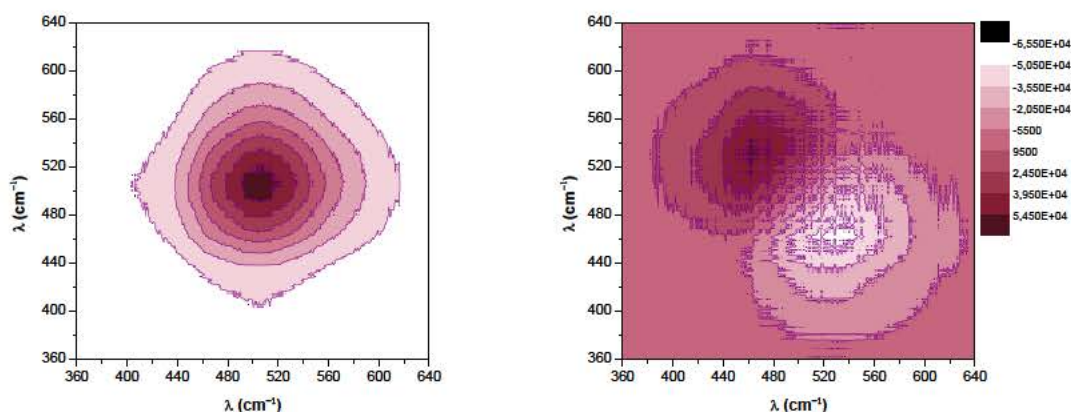


Figura IV-15.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-40BT-0.5CNT sin aplicación de campo eléctrico: a) síncrono; b) asíncrono.

En segundo lugar se presentan los mapas de correlación correspondientes a los experimentos en función de la temperatura en presencia de campo eléctrico. Los espectros 2D síncronos (Figuras IV-16 a, IV-17 a; IV-18 a, IV-19 a) muestran para todos los materiales bajo estudio un fuerte autopico a unos 510 nm. La intensidad de los auto-picos tiene tendencia negativa frente a la temperatura y en este caso representa la medida global del cambio en la intensidad de fluorescencia inducida por el número de procesos no radiativos que dan lugar a desexcitación de la dansilcadaverina. La forma de los mapas en todos los casos es similar por lo que se puede concluir que la presencia de BaTiO<sub>3</sub> y CNT, al menos para las muestras consideradas, no altera el efecto producido por la temperatura.



## CAPÍTULO IV

Sin embargo, excepto para la muestra PVDF-40BT-0.5CNT la forma de los mapas es ligeramente distinta al de los mapas obtenidos para las muestras sin ser sometidas a campo eléctrico. Cuando existe campo eléctrico los mapas se estrechan y se desplazan hacia longitudes de onda mayores. Este resultado podría ser indicativo de una mayor homogeneidad en relación a los entornos de la especie emisora con más polaridad tal y como se concluyó al discutir los espectros de fluorescencia convencionales. La aplicación de campo eléctrico puede dar lugar a orientación de dipolos del PVDF dando lugar a un más efectivo acoplamiento dipolar. Los mapas asíncronos (Figuras IV-16 b, IV-17 b; IV-18 b, IV-19 b) de nuevo simplemente corroboran la no existencia de picos cruzados o correlación de bandas, es decir no deben existir bandas solapadas que se correlacionen entre sí bajo el efecto de la temperatura.

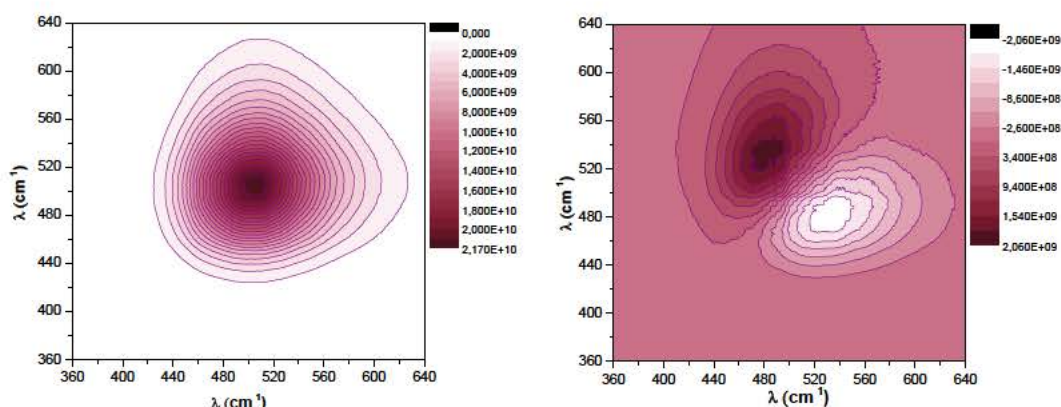


Figura IV-16.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF con aplicación de campo eléctrico (60 V): a) síncrono; b) asíncrono.

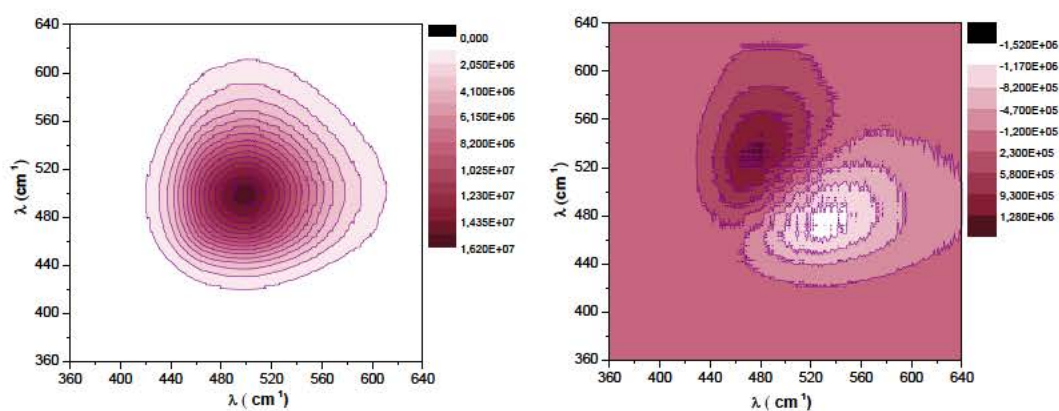


Figura IV-17.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-0.5CNT con aplicación de campo eléctrico (60 V): a) síncrono; b) asíncrono.

## CAPÍTULO IV

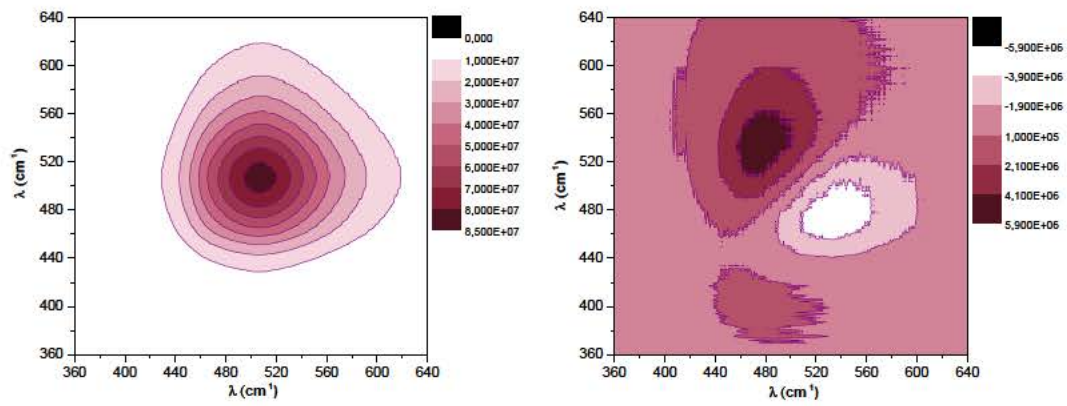


Figura IV-18.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-40BT con aplicación de campo eléctrico (60 V): a) síncrono; b) asíncrono.

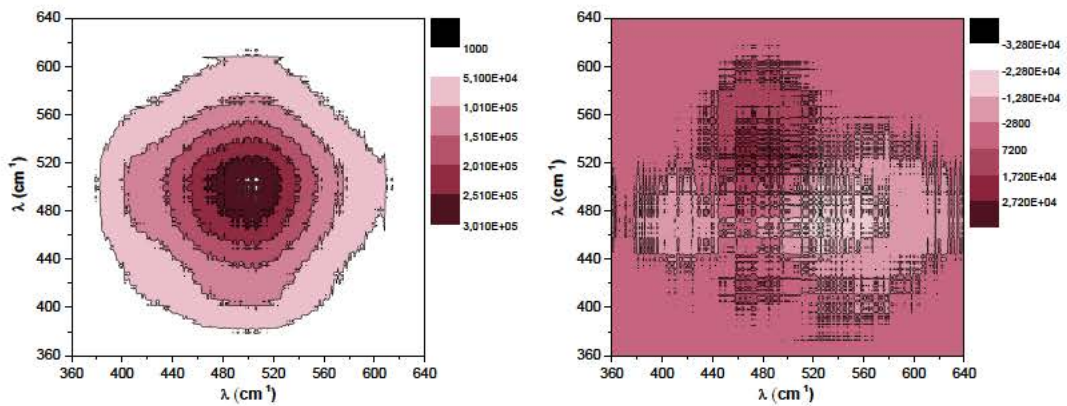


Figura IV-19.- Diagramas de correlación 2D para la muestra PVDF-40BT-0.5CNT con aplicación de campo eléctrico (60 V): a) síncrono; b) asíncrono.



### IV.4 Conclusiones

Cuando no se aplicó un campo eléctrico dos fenómenos se lograron observar cuando la temperatura aumenta: i) la intensidad de fluorescencia disminuye y ii) la banda de emisión se desplaza al rojo. La primera observación se interpreta en términos de un aumento en el número de procesos no radiativos. La segunda observación se interpreta considerando un aumento en la población de los niveles vibracionales más altos en energía del estado electrónico fundamental de la dansilcadaverina. Por otro lado, cuando se aplica voltaje hay un ligero desplazamiento de los espectros al rojo lo cual puede estar asociado con incremento en la polaridad del PVDF debido a la orientación de dipolos. Por otro lado cuando se estudio la correlacion 2D, se observó que todos los mapas eran similares indicando que la presencia de los dos tipos de partículas BaTiO<sub>3</sub> o CNT no altera el efecto producido por la temperatura. Sin embargo, se observó algo diferente cuando se aplica un campo eléctrico. En ese caso, los mapas 2D se estrechan y se desplazan hacia longitudes de onda mayores. Este resultado podría ser indicativo de una mayor homogeneidad en relación a los entornos de la especie emisora con más polaridad tal y como se concluyó al discutir los espectros de fluorescencia monodimensionales. La aplicación de un campo eléctrico puede dar lugar a orientación de dipolos del PVDF dando lugar a un más efectivo acoplamiento dipolar.

## Referencias

- [1] P. Rittigstein, R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, y J. M. Torkelson, «Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites», *Nat. Mater.*, vol. 6, n.º 4, pp. 278-282, abr. 2007.
- [2] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, y J. González-Benito, «Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n.º 2, pp. 318-324, abr. 2007.
- [3] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [4] T. Yan, M. Li, X. Wang, M. Sun, H. Liu, Q. Wei, W. Xu, y B. Du, «Facile preparation of novel organic-inorganic PI/Zn 0.25Cd 0.75S composite for enhanced visible light photocatalytic performance», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 102-112, jun. 2015.
- [5] B. J. Ash, R. W. Siegel, y L. S. Schadler, «Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites», *Macromolecules*, vol. 37, n.º 4, pp. 1358-1369, feb. 2004.
- [6] M. Alcoutlabi y G. B. McKenna, «Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale», *J. Phys.-Condens. Matter*, vol. 17, n.º 15, pp. R461-R524, abr. 2005.
- [7] J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules*. CUP Archive, 1987.
- [8] C. J. Ellison, S. D. Kim, D. B. Hall, y J. M. Torkelson, «Confinement and processing effects on glass transition temperature and physical aging in ultrathin polymer films: Novel fluorescence measurements», *Eur. Phys. J. E*, vol. 8, n.º 2, pp. 155-166, may 2002.
- [9] S. B. Yamaki, E. A. Prado, y T. D. Z. Atvars, «Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy», *Eur. Polym. J.*, vol. 38, n.º 9, pp. 1811-1826, sep. 2002.

- [10] R. D. Priestley, P. Rittigstein, L. J. Broadbelt, K. Fukao, y J. M. Torkelson, «Evidence for the molecular-scale origin of the suppression of physical ageing in confined polymer: fluorescence and dielectric spectroscopy studies of polymer–silica nanocomposites», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n.º 20, p. 205120, may 2007.
- [11] T. D. Z. Atvars, T. D. Martins, J. V. Gulmine, L. Akcelrud, y R. G. Weiss, «Dependence of relaxation processes in a low-density polyethylene with different crosslink densities investigated by fluorescence spectroscopy», *Polymer*, vol. 47, n.º 21, pp. 7414-24, oct. 2006.
- [12] M. Ingratta, J. Hollinger, y J. Duhamel, «A case for using randomly labeled polymers to study long-range polymer chain dynamics by fluorescence», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n.º 29, pp. 9420-9428, jul. 2008.
- [13] S. G. Turrion, D. Olmos, N. Ekizoglou, y J. Gonzalez-Benito, «Fluorescence response from anthracene labeled polystyrene to study its thermal transitions», *Polymer*, vol. 46, n.º 12, pp. 4023-4031, may 2005.
- [14] J. Gonzalez-Benito, A. J. Aznar, J. Lima, F. Bahia, A. L. Macanita, y J. Baselga, «Fluorescence-labeled pyrenesulfonamide response for characterizing polymeric interfaces in composite materials», *J. Fluoresc.*, vol. 10, n.º 2, pp. 141-146, jun. 2000.
- [15] J. Gonzalez-Benito, A. Aznar, y J. Baselga, «Solvent and temperature effects on polymer-coated glass fibers. Fluorescence of the dansyl moiety», *J. Fluoresc.*, vol. 11, n.º 4, pp. 307-314, dic. 2001.
- [16] R. Albala, D. Olmos, A. J. Aznar, J. Baselga, y J. Gonzalez-Benito, «Fluorescent labels to study thermal transitions in epoxy/silica composites», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 277, n.º 1, pp. 71-78, sep. 2004.
- [17] J. L. Lenhart, J. H. van Zanten, J. P. Dunkers, y R. S. Parnas, «Studying the Buried Interfacial Region with an Immobilized Fluorescence Probe», *Macromolecules*, vol. 34, n.º 7, pp. 2225-2231, mar. 2001.
- [18] I. Barroso y J. Gonzalez-Benito, «Steady State Fluorescence to Study Nanocomposites Based on Silica Nanoparticles and Thermoplastic

- Polymer Matrices», *Polym. Compos.*, vol. 32, n.º 11, pp. 1874-1887, nov. 2011.
- [19] D. Olmos, A. Garcia-Lopez, y J. Gonzalez-Benito, «Detection in a single experiment of thermal transitions of the constituents in PS/BaTiO<sub>3</sub> composites», *Mater. Lett.*, vol. 97, pp. 8-10, abr. 2013.
  - [20] J. GonzalezBenito, J. C. Cabanelas, A. Aznar, M. R. Vigil, J. Bravo, B. Serrano, y J. Baselga, «Photophysics of a pyrene probe grafted onto silanized glass fiber surfaces», *J. Lumin.*, vol. 72-4, pp. 451-453, jun. 1997.
  - [21] J. Gonzalez-Benito, J. C. Cabanelas, A. J. Aznar, M. R. Vigil, J. Bravo, y J. Baselga, «Surface characterization of silanized glass fibers by labeling with environmentally sensitive fluorophores», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, n.º 2, pp. 375-384, oct. 1996.
  - [22] C. Antonelli, B. Serrano, J. Baselga, y J. C. Cabanelas, «Fluorescence probes the early formation of network at the interface of epoxy-silica nanocomposite during curing», *Mater. Lett.*, vol. 137, pp. 460-463, dic. 2014.
  - [23] S. G. Turrion, D. Olmos, N. Ekizoglou, y J. Gonzalez-Benito, «Fluorescence response from anthracene labeled polystyrene to study its thermal transitions», *Polymer*, vol. 46, n.º 12, pp. 4023-4031, may 2005.
  - [24] J. Gonzalez-Benito y I. Esteban, «Morphologic and kinetic study of an epoxy-poly(ethyleneoxide) system. The fluorescence to predict miscibility», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 283, n.º 5, pp. 559-569, feb. 2005.
  - [25] J. Gonzalez-Benito, D. Olmos, y R. Lopez-Moron, «The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n.º 15, pp. 2758-68, dic. 2006.
  - [26] H. J. Jiang, P. Y. Wu, y Y. L. Yang, «Variable temperature FTIR study of poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-graft-poly(epsilon-caprolactone)», *Biomacromolecules*, vol. 4, n.º 5, pp. 1343-1347, oct. 2003.
  - [27] K. Nakashima, K. Yuda, Y. Ozaki, y I. Noda, «Two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy II: spectral analysis of derivatives of anthracene and pyrene in micellar solutions»,

- Spectrochim. Acta Part -Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, n.º 8-9, pp. 1783-1791, jul. 2004.
- [28] I. Noda, «Generalized 2-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy», *Appl. Spectrosc.*, vol. 47, n.º 9, pp. 1329-1336, sep. 1993.
- [29] I. Noda, «Two-Dimensional Infrared-Spectroscopy», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, n.º 21, pp. 8116-8118, oct. 1989.
- [30] I. Noda, «2-Dimensional Infrared (2d Ir) Spectroscopy - Theory and Applications», *Appl. Spectrosc.*, vol. 44, n.º 4, pp. 550-561, may 1990.
- [31] I. Noda, Y. Liu, Y. Ozaki, y M. Czarnecki, «2-Dimensional Fourier-Transform Near-Infrared Correlation Spectroscopy Studies of Temperature-Dependent Spectral Variations of Oleyl Alcohol», *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n.º 10, pp. 3068-3073, mar. 1995.
- [32] I. Noda, Y. L. Liu, y Y. Ozaki, «Two-dimensional correlation spectroscopy study of temperature-dependent spectral variations of N-methylacetamide in the pure liquid state .1. Two-dimensional infrared analysis», *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n.º 21, pp. 8665-8673, may 1996.
- [33] I. Noda, Y. L. Liu, y Y. Ozaki, «Two-dimensional correlation spectroscopy study of temperature-dependent spectral variations of N-methylacetamide in the pure liquid state .2. Two-dimensional Raman and infrared-Raman heterospectral analysis», *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n.º 21, pp. 8674-8680, may 1996.
- [34] C. Chen, B. Xiang, L. Yu, T. Wang, y B. Zhao, «The Application of Two-dimensional Fluorescence Correlation Spectroscopy on the Interaction Between Bovine Serum Albumin and Paeonolum in the Presence of Fe(III)», *Spectrosc. Lett.*, vol. 41, n.º 8, pp. 385-392, 2008.
- [35] K. Nakashima, H. Fukuma, Y. Ozaki, y I. Noda, «Two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy V: Polarization perturbation as a new technique to induce intensity changes in fluorescence spectra», *J. Mol. Struct.*, vol. 799, n.º 1-3, pp. 52-55, nov. 2006.
- [36] D. Olmos y J. Gonzaez-Benito, «Cure process and reaction-induced phase separation in a diepoxy-diamine/PMMA blend. Monitoring by steady-state fluorescence and FT-IR (near and medium range)», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n.º 6, pp. 654-667, mar. 2006.

- [37] F. Mikeš, F. González-Benito, B. Serrano, J. Bravo, y J. Baselga, «Fluorescence monitoring of polymerization reaction. A new method for treating fluorescence experimental data», *Polymer*, vol. 43, n.º 16, pp. 4331-4339, jul. 2002.
- [38] D. Olmos, R. López-Morón, y J. González-Benito, «The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n.º 15, pp. 2758-2768, dic. 2006.
- [39] J. Gonzalez-Benito, J. Bravo, F. Mikes, y J. Baselga, «Fluorescence labels to monitor water absorption in epoxy resins», *Polymer*, vol. 44, n.º 3, pp. 653-659, feb. 2003.
- [40] C. Albrecht, «Joseph R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Edition», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 390, n.º 5, pp. 1223-1224, ene. 2008.
- [41] P. Suppan, «Solvatochromic Shifts - the Influence of the Medium on the Energy of Electronic States», *J. Photochem. Photobiol. -Chem.*, vol. 50, n.º 3, pp. 293-330, ene. 1990.
- [42] P. Suppan, y N. Ghoneim, *Solvatochromis*. London: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [43] K. Fischer y C.D. Eisenbach, «Fluorescence of Dye Molecules in Polymer Matrices», 29, 1988.
- [44] K. Ficht, K. Fischer, H. Hoff, y D. Eisenbach, «Fluorescent-Probe Studies of Polymer-Solvent Interactions», *Makromol. Chem.-Rapid Commun.*, vol. 14, n.º 8, pp. 515-521, ago. 1993.
- [45] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York.
- [46] J. F. Bristow y D. S. Kalika, «Investigation of semicrystalline morphology in poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends by dielectric relaxation spectroscopy», *Polymer*, vol. 38, n.º 2, pp. 287-295, ene. 1997.
- [47] B. Lestriez, A. Maazouz, J. F. Gerard, H. Sautereau, G. Boiteux, G. Seytre, y D. E. Kranbuehl, «Is the Maxwell–Sillars–Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core–shell particle–epoxy system?», *Polymer*, vol. 39, n.º 26, pp. 6733-6742, dic. 1998.

#### CAPÍTULO IV

- [48] G. Beaucage, R. Composto, y R. Stein, «Ellipsometric Study of the Glass-Transition and Thermal-Expansion Coefficients of Thin Polymer-Films», *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.*, vol. 31, n.º 3, pp. 319-326, mar. 1993.
- [49] Dorado, A,P, «Movilidad de nudos en una red», U.N.ED., 1995.





### **CAPÍTULO V. Propiedades Dieléctricas y Piezoeléctricas de materiales compuestos ternarios de Poli (fluoruro de Vinilideno), Titanato de Bario y Nanotubos de Carbono (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT)**

#### **Resumen**

Se prepararon sistemas termoplásticos ternarios basados en poli fluoruro de vinilideno, PVDF, rellenos con partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNT, dispersados uniformemente. Se utilizó molienda de bolas de alta energía, HEBM, bajo condiciones criogénicas y posteriormente presión en caliente para obtener películas de los materiales compuestos con dispersión uniforme del nanorelleno. Se estudió la estructura y la morfología de los materiales en función de la composición para finalmente correlacionarlas con sus propiedades térmicas y eléctricas. Finalmente, se profundizó en el estudio del comportamiento térmico y mecánico de los materiales compuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT en función de la composición para comprender el origen de los cambios observados en las propiedades del PVDF inducidas por las nanopartículas de relleno.

#### **V.1. Introducción**

En el campo de la ciencia e ingeniería de materiales, además de buscar nuevos sistemas con características especiales, se precisa desarrollar materiales cuyo conjunto de propiedades sea mejor para una aplicación en concreto. En general, se buscan materiales ligeros, fácilmente procesables, con expansión térmica adecuada, alta resistencia mecánica y química así como con una o más propiedades necesarias para una determinada aplicación. Una de las opciones más razonables para alcanzar este conjunto de características es combinar un polímero termoplástico con nanopartículas con propiedades especiales o únicas. Debido a su pequeño tamaño, las nanopartículas presentan una superficie muy alta en relación al volumen, lo que conduce a una región interfacial (o interfase) que puede constituir una fracción importante del material compuesto y por lo tanto podría contribuir de manera importante a sus propiedades finales.

## CAPÍTULO V

En particular, desde hace al menos dos décadas, los materiales de bajo coste, con fácil procesado y que presentan propiedades eléctricas especiales están recibiendo una atención preferencial. En principio los materiales termoplásticos con alta constante dieléctrica,  $k$ , y bajas pérdidas dieléctricas pueden tener muchas posibilidades de ser utilizados, entre otros, en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, condensadores, etc. Sin embargo, como la mayoría de los polímeros termoplásticos poseen baja constante dieléctrica o baja permitividad, es preciso que se modifiquen siempre y cuando otras propiedades necesarias no se vean afectadas. En este sentido varios investigadores proponen la adición a polímeros de rellenos cerámicos con alta constante dieléctrica [1]. Sin embargo, algunos trabajos señalan que solo se puede lograr un incremento significativo de la permitividad con el uso de importantes cantidades de relleno cerámico (más del 40% en volumen) [2-3]. No obstante, tal cantidad de carga podría comprometer otras propiedades importantes en relación al comportamiento adecuado del material. Por este motivo, se deben investigar otras posibilidades. La adición de una tercera fase que permita mejorar la sinergia para bajas cantidades de relleno cerámico podría ser la respuesta. Los resultados de algunos grupos señalan un aumento importante en la constante dieléctrica de los polímeros cuando se agregan partículas conductoras hasta alcanzar composiciones cercanas al umbral de percolación [4-10]. En estos casos, la alta constante dieléctrica encontrada es una consecuencia importante del incremento de la polarización interfacial. En consecuencia, una opción interesante para aumentar la permitividad de los polímeros puede ser utilizar como relleno con una combinación de partículas de alta permitividad o constante dieléctrica,  $k$  (por ejemplo, titanato de bario) y partículas conductoras (por ejemplo, grafeno, nanotubos de carbono o nanofibras de carbono). Además, la elección de partículas con dimensiones nanoscópicas tendría como propósito crear la mayor cantidad posible de región interfacial potenciando la correspondiente polarización.

Desde un punto de vista físico, es razonable pensar que si se consigue una dispersión uniforme de este tipo de partículas se pueden formar nano o micro condensadores en el interior de la matriz polimérica. De hecho, un aumento brusco de la constante dieléctrica en un material compuesto basado en un polímero relleno de partículas conductoras se puede entender

## CAPÍTULO V

a partir de la misma idea cuando la fracción en volumen del relleno está cerca del umbral de percolación [11, 12]. En este sentido, los nanotubos de carbono (CNT) con altos valores de conductividad eléctrica y térmica pueden ser una excelente elección para mejorar la permitividad de este tipo de materiales compuestos. Los CNT permiten tener un menor umbral de percolación en materiales compuestos comparados con los rellenos esféricos convencionales debido a su geometría. La elevada relación de aspecto de los CNT facilita la formación de una red conductora con fracciones en volumen mucho menores.

Además, los nanotubos de carbono presentan una elevada resistencia mecánica lo cual puede prevenir o incluso mejorar las posibles pérdidas en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica debido a la presencia de las partículas cerámicas. Por tanto, en el marco de este tipo de materiales es necesario conocer y comprender la influencia de la presencia conjunta de diferentes partículas en las propiedades finales; en otras palabras, si los cambios aparecen debido sólo a la presencia de materiales de relleno o debido a la modificación inducida de la estructura y/o morfología del polímero. De hecho, la adición de diferentes tipos de materiales de relleno en una matriz polimérica cristalina puede afectar no sólo a la conformación de las cadenas y la morfología del polímero, sino también sus fases cristalinas, la formación de esferulitas y la velocidad de cristalización [13-18].

El Poli (fluoruro de vinilideno), PVDF, es un polímero semicristalino que debido a sus buenas propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas, se está empleando para hacer sensores, actuadores y transductores. Debido a su buena resistencia mecánica y a la abrasión, además de su estabilidad frente a la humedad, productos químicos, y a la radiación intensa ultravioleta, este polímero presenta muchas ventajas sobre los materiales cerámicos electroactivos tradicionales [19].

En el PVDF se identifican principalmente cuatro fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  [20, 21], aunque la  $\alpha$  (la más estable) y la  $\beta$  (la más polar, dando lugar posteriormente a la respuesta piro y piezoeléctrica más importante) son las fases más utilizadas y estudiadas [22, 23]. Sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas, así como la resistencia a la corrosión del PVDF

## CAPÍTULO V

puro, no parecen ser lo suficientemente buenas para algunas situaciones especiales como las que se necesitan por ejemplo en el espacio [24, 25].

Todo lo anterior induce a pensar que para este tipo de materiales los mayores esfuerzos deben centrarse en mejorar las propiedades eléctricas así como las propiedades ya mencionadas. En este caso también, con el fin de mejorar las propiedades funcionales de polímeros ferroeléctricos como PVDF, se puede añadir como material de relleno partículas cerámicas ferroeléctricas tales como  $\text{BaTiO}_3$  [26],  $\text{PbTiO}_3$  [27, 28] y  $\text{PbZrO}_3$  [29, 30] para formar materiales compuestos tipo 0-3. En particular, ha recibido especial atención la posibilidad de aumentar la permitividad de películas de PVDF [31-40] con la incorporación de nanopartículas cerámicas debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos para almacenamiento de energía. Por otro lado, materiales nanocompuestos basados en PVDF reforzados con nanotubos de carbono han mostrado mejoras en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas comparadas con las del polímero puro [41]. Estudios recientes sobre materiales compuestos formados por la combinación de PVDF y CNT indican que cuando se agrega CNT al PVDF puede inducirse la transformación de la fase cristalina  $\alpha$  en la fase  $\beta$ . Además, los nanotubos de carbono pueden actuar como agentes de nucleación en el PVDF induciendo cambios en los mecanismos cristalización que pueden depender de la composición del material compuesto [42, 43]. Sin embargo, hasta el momento no se conoce todavía un origen claro de esos cambios, siendo la respuesta a esa pregunta aún más difícil cuando un segundo tipo de nanopartículas se incorpora dentro de la matriz polimérica.

De acuerdo con estudios anteriores, la influencia de la incorporación simultánea de partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$  y MWCNT sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del PVDF necesita una profunda investigación. Por lo que se sabe, hasta el momento no parece que se haya trabajado mucho con materiales nanocompuestos de PVDF con la inclusión simultánea de dos tipos de nano-relleno, estudiándose su influencia en la estructura y morfología del polímero, y como consecuencia de ello en su respuesta dieléctrica y piezoeléctrica.

## CAPÍTULO V

Por otra parte, es necesario recordar que, en general, para alcanzar las mejores prestaciones con estos materiales es totalmente necesaria una dispersión uniforme de las partículas, principalmente porque la presencia de aglomerados puede conducir a propiedades eléctricas y mecánicas no deseadas. Este problema es particularmente difícil de resolver en el caso de los nanotubos de carbono pues tienden a formar agregados a causa de las importantes atracciones de Van der Waals existentes entre ellos. Aunque ha habido gran cantidad de estrategias para lograr la dispersión eficiente de nanopartículas en diferentes matrices, por ejemplo: i) modificación de la superficie de las nanopartículas [44- 46] ii) realización de polimerizaciones “in situ”, habiendo dispersado anteriormente las partículas en un monómero [47]; iii) adición de surfactantes u otras sustancias dispersantes [48], etc., todavía no se ha encontrado ninguna que asegure dispersiones uniformes en matrices poliméricas cuando la cantidad de nano-rellenos es mayor al 5% en peso o cuando el polímero presenta alta viscosidad. Sin embargo, recientemente se han obtenido recientemente resultados interesantes empleando molienda de bolas de alta energía [3, 13, 14, 49- 51]. La razón de esos éxitos se ha asociado a que las fuertes fuerzas de cizalla impuestas por el proceso de molienda permite que las nanopartículas se inserten de manera aleatoria en el interior polímero [13].

En este trabajo, se eligieron partículas comerciales de titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$  (con menos de 300 nanómetros de diámetro) y nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNT, como nanocargas para la preparación de una serie de materiales nanocompuestos ternarios de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ /MWCNT a través de un proceso de dos etapas basado en una mezcla inicial de molienda de bolas de alta energía y posterior prensado en caliente. Este estudio tiene como objetivo analizar y comparar la estructura y las propiedades eléctricas resultantes de los materiales compuestos. En principio lo que se pretende es obtener los datos necesarios para entender si las propiedades adquiridas en los materiales compuestos son más debido a: i) la simple presencia de las partículas; ii) a variaciones de la estructura y morfología de la matriz de polímero o iii) a cierta contribución de ambas posibilidades.

## CAPÍTULO V

### V.2. Parte experimental

#### V.2.1. Materiales

Se ha empleado Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) como matriz polimérica, (suministrado por Sigma-Aldrich;  $M_n \sim 10,700$ ;  $M_w \sim 27,500$  g/mol y densidad  $1.78 \text{ g/cm}^3$ ). Como materiales de relleno se utilizó: i) nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNT, adquiridos de Sigma-Aldrich (con más de un 95 % en peso en contenido de carbono, diámetros comprendidos entre 6 y 9 nm, longitud aproximada de  $5 \mu\text{m}$  y densidad  $2.5 \text{ g/cm}^3$ ) y ii) partículas submicrométricas de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) con estructura tetragonal, punto de Curie  $128 \text{ }^\circ\text{C}$  [50], diámetro medio de 200 nm, 99,9% de pureza y densidad de  $6.02 \text{ g/cm}^3$  (suministradas por la empresa Nanostructured and amorphous materials).

#### V.2.2. Preparación de las muestras

Se prepararon diferentes mezclas de PVDF,  $\text{BaTiO}_3$  y CNT. En la Tabla V-1 se recogen los códigos de las muestras preparadas junto la cantidad relativa de cada componente.

Tabla V-1.- Códigos para las muestras preparadas y la cantidad relativa de cada componente en los distintos materiales.

Muestra	PVDF (% wt)	$\text{BaTiO}_3$ (% wt)	CNT (% wt)
PVDF	100	0,0	0,0
PVDF-1BT	99,0	1,0	0,0
PVDF-5BT	95,0	5,0	0,0
PVDF-10BT	90,0	10,0	0,0
PVDF-40BT	60,0	40,0	0,0
PVDF-0.1CNT	99,9	0,0	0,1
PVDF-0.5CNT	99,5	0,0	0,5
PVDF-1.0CNT	99,0	0,0	1,0
PVDF-3.0CNT	97,0	0,0	3,0
PVDF-40BT-0.1CNT	59,9	40,0	0,1
PVDF-40BT-0.5CNT	59,5	40,0	0,5
PVDF-40BT-1.0CNT	59,0	40,0	1,0
PVDF-40BT-3.0CNT	57,0	40,0	3,0

## CAPÍTULO V

Para preparar películas de los materiales nanocompuestos ternarios se siguió un proceso de varios pasos:

- iv) Se trituró granza de PVDF utilizando un molino MF 10 Basic Microfine. Para ello, se sumergieron aproximadamente 15 g de granza del polímero en nitrógeno líquido durante 15 minutos y posteriormente se trituraron a 3000 rpm durante 5 minutos para obtener una especie de escamas (Ver Figura III-1b).
- v) El PVDF triturado se mezcló después con partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y CNT en diferentes proporciones (ver Tabla V-1) utilizando molienda de bolas de alta energía, HEBM. La molienda se llevó a cabo bajo condiciones criogénicas en un molino mezclador MM400 de la marca comercial RETSCH, se utilizaron vasijas de acero inoxidable de 50 cm<sup>3</sup> de volumen y 15 bolas de acero inoxidable con un diámetro de 9 mm en su interior. Cerca de 7 g de mezcla se introdujeron dentro del recipiente y se agitaron a 25 Hz durante 1 h utilizando ciclos de 5 minutos de molienda activa y 15 minutos de reposo en nitrógeno líquido para obtener finalmente el polvo fino (Figura III-1c).
- vi) Se utilizó una prensa de platos calientes de la marca Fontijne PressesTPB374 para procesar los polvos en forma de película obteniendo espesores ~110 μm (los espesores de los dieléctricos se midieron utilizando un medidor de espesor Easy-Check FN de NEURTEK Instruments con una precisión de ± 1μm). Los polvos fueron colocados dentro de dos placas de aluminio pulidas de 10×10 cm, recubiertas con láminas de Kapton®. Luego se calentaron a 200 °C y se prensaron aplicando una carga de 50 kN. Finalmente, las películas se cortaron para obtener muestras circulares con las que se realizaron todas las pruebas (Figura V-1).

## CAPÍTULO V



Figura V-1.- Ejemplo de todos los tipos de muestras bajo estudio.

### V.2.3 Técnicas

La dispersión de las nanopartículas se inspeccionó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL30, utilizando tanto la señal procedente de electrones secundarios (SE) como de electrones retrodispersados (BSE). Además se realizaron microanálisis en sitios específicos de la superficie de los materiales estudiados mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) utilizando un detector DX4i acoplado en el interior del microscopio. Para evitar la acumulación de carga eléctrica en la superficie de las muestras éstas se recubrieron con oro utilizando un método de deposición anódica convencional (sputtering).

La técnica de difracción de rayos X, se utilizó para identificar y analizar las diferentes fases cristalinas que aparecen en los materiales compuestos. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips X'Pert, con rendijas de difracción y antidespersión de 1°, contador proporcional, con filtro de Ni y radiación de  $K\alpha(\text{Cu})$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , a un voltaje de 40 kv y una intensidad de 40 ma. Las medidas se tomaron con ángulos de barrido  $2\theta$  que van desde 10° a 70°.



## CAPÍTULO V

De manera complementaria en el estudio de la estructura del PVDF en los materiales compuestos bajo la presencia de los rellenos se utilizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. En particular las muestras en forma de películas se estudiadas por reflectancia totalmente atenuada (FTIR-ATR) utilizando un espectrómetro FTIR Nicolette Avatar 360 con una rendija de diamante de oro con control de temperatura.

Los espectros FTIR- ATR se obtuvieron en el rango de número de ondas que va desde 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4 $\text{cm}^{-1}$  a partir del promedio asociado a la realización de 32 barridos.

Mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, se estudiaron los procesos de fusión y cristalización del PVDF. Los experimentos se realizaron en el modo dinámico (en función de la temperatura) en un Mettler Toledo 822e bajo atmósfera de nitrógeno. Para borrar la historia térmica de las muestras (4-6mg) primero se calentaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 25°C hasta 210°C manteniendo esta temperatura durante 15 minutos. Después de eso, el proceso de cristalización se llevó a cabo mediante un enfriamiento desde 210°C hasta 25°C a 10°C/min manteniendo la temperatura de 25°C durante 5 min. Por último se calentaron las muestras desde 25°C hasta 210°C a 10°C/min manteniendo la temperatura durante 5 minutos para estudiar el proceso de fusión (en este caso todas las muestras ya con la misma historia térmica).

La temperatura de cristalización,  $T_c$ , y la entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , se obtuvieron de la temperatura asociada al pico exotérmico obtenido por DSC y de su integración respectivamente, mientras que el punto de fusión,  $T_m$ , y la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , se obtuvieron de la temperatura asociada al pico endotérmico obtenido por DSC y de su integración respectivamente. Para calcular el grado de cristalización,  $X_c$ , se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\frac{(\Delta H_c + \Delta H_m)}{2}}{(1-x) \cdot \Delta H_m^0} \quad (\text{V-1})$$

Donde  $x$  es la fracción en peso de las partículas y  $\Delta H_m^0$  es la entalpía de fusión para el PVDF completamente puro o 100% cristalizado ( $X_c = 1$ ),  $\Delta H_m^0 = 104.6 \text{ J/g}$  [52].

## CAPÍTULO V

Todas las pruebas asociadas a medidas eléctricas se llevaron a cabo utilizando una célula casera compuesta de dos electrodos circulares de aluminio con un vástago soportado por una estructura hecha de dos láminas gruesas de poli metacrilato de metilo. Las muestras circulares se encuentran entre los electrodos y la celda estaba conectada a los equipos a través de cables soldados a placas que tocan los vástagos de los electrodos. La Figura V-2 presenta fotografías para ayudar a la visualización de la célula utilizada para las mediciones eléctricas. Después de hacer una ligera presión con un par de tuercas de mariposa, el diámetro de la zona de contacto entre las muestras y los electrodos era de 10 mm.

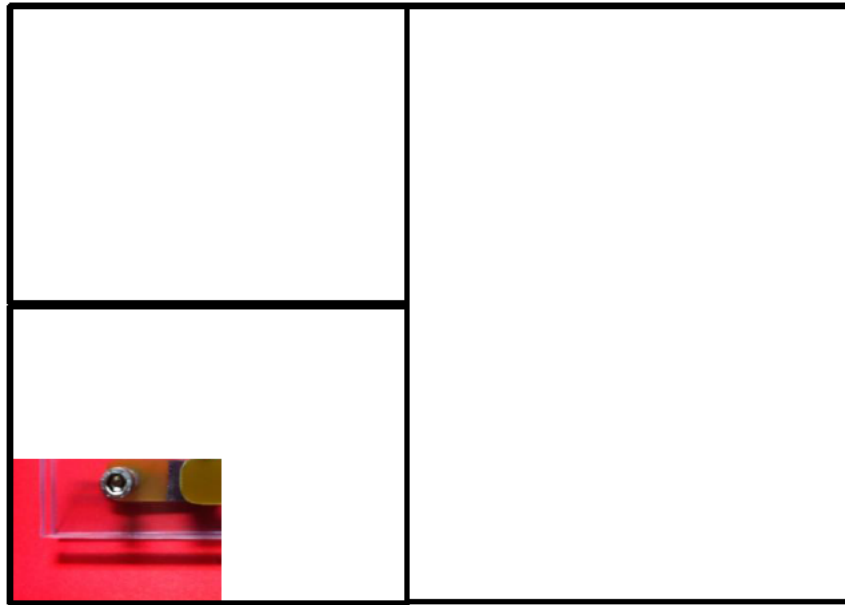


Figura V-2.- Célula utilizada para realizar mediciones eléctricas (izquierda) y célula conectada al multímetro (derecha).

La capacidad,  $C$ , de las muestras se midió directamente utilizando un multímetro digital Mod 60.131 ELECTRO DH. Después de esto la permitividad relativa,  $\epsilon$ , se obtuvo aplicando la siguiente expresión:

$$\epsilon = \frac{d}{A \cdot \epsilon_0} \cdot C \quad (\text{V-2})$$

Donde,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$ , es el área de contacto del electrodo y  $d$  es el espesor de la muestra.

## CAPÍTULO V

Se utilizó un analizador de impedancia Solartron Mobrey SI 1260 para llevar a cabo las mediciones de impedancia a temperatura ambiente en un rango de frecuencias de 1Hz y 1MHz. Se aplicó una tensión sinusoidal de 3V a las muestras y la corriente se midió con el fin de obtener la impedancia compleja con su amplitud (relación entre tensión de pico y corriente de pico) y la fase (fase entre tensión y corriente) para todas las frecuencias estudiadas (20 puntos por década). Se utilizó el software Zview para implementar el ajuste numérico a los datos de impedancia.

Cuando un campo eléctrico,  $E$ , es aplicado a un material dieléctrico, la polarización resultante,  $P_s$ , puede ser dividida en dos partes de acuerdo con la escala de tiempo de la respuesta.

$$P = P_e + P_d \quad (V-3)$$

Donde  $P_e$  es una polarización casi instantánea debido al desplazamiento de los electrones con respecto a los núcleos y  $P_d$  es una polarización dependiente del tiempo debido a la orientación de los dipolos bajo la influencia de un campo eléctrico. Por otro lado, para muchos materiales dieléctricos, la polarización es proporcional al campo eléctrico y se relaciona con la permitividad relativa,  $\epsilon_r$ , como se describe en la siguiente expresión:

$$P = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot E \quad (V-4)$$

Por tanto, las contribuciones correspondientes a la permitividad relativa serán respectivamente:

$$\epsilon_{re} = \frac{P_e}{E \cdot \epsilon_0} + 1 \quad (V-5)$$

$$\epsilon_{rd} = \frac{P_d}{E \cdot \epsilon_0} + 1 \quad (V-6)$$

En amplios rangos de frecuencias, siguiendo un modelo que fue desarrollado por Debye [53], la permitividad ( $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ) es una función de la frecuencia angular y pertenece al dominio complejo:

$$\epsilon = \epsilon(\omega) - i \epsilon''(\omega) = \epsilon_{re} + \frac{\epsilon_{rd} - \epsilon_{re}}{1 + i \omega \tau} = \epsilon_{re} + \frac{\epsilon_{rd} - \epsilon_{re}}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\omega \tau (\epsilon_{rd} - \epsilon_{re})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (V-7)$$

## CAPÍTULO V

Donde  $\varepsilon_{re}$  mide la polarización de resonancia electrónica del dieléctrico,  $\varepsilon_{rd}$  la capacidad para la orientación de los dipolos permanentes presentes en el dieléctrico,  $\tau$ , es el tiempo de relajación o el tiempo para que los dipolos regresen a su posición original después de que el campo eléctrico ha sido retirado y  $\omega$  es la frecuencia angular, siendo  $\omega=2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia en Hz [54].

Sin embargo, las magnitudes medidas se refieren a la impedancia como una función de la frecuencia. Por lo tanto, será necesario buscar alguna relación entre ellos y la constante dieléctrica. Es bien conocido que los parámetros dieléctricos en función de la frecuencia se describen por la impedancia compleja en forma de la ecuación (V-8) [55].

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (V-8)$$

Donde  $Z'$  y  $Z''$  son la parte real e imaginaria de la impedancia compleja. Pero en términos de impedancia la polarización de los dieléctricos en estudio podría ser modelada utilizando un circuito RC conectado en paralelo con otro condensador (Figura V-3) [53, 54, 56].

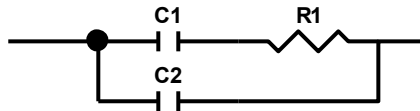


Figura V-3.- Circuito equivalente de Debye.

El Condensador  $C_2$  representaría a los dipolos más rápidos del material. Por otro lado, el condensador  $C_1$  en serie con  $R_1$  tiene un tiempo de relajación para su proceso de carga y descarga  $\tau = R_1 \cdot C_1$ , representaría a los dipolos más lentos. Para bajas frecuencias ( $f \ll 1/\tau$ ), el proceso de carga-descarga es lo suficientemente lento como para que ambos condensadores se carguen, en este caso la capacidad equivalente tendería a  $C_1+C_2$ . Sin embargo para altas frecuencias ( $f \gg 1/\tau$ ), el condensador  $C_1$  no sería capaz de cargarse y descargarse en cada ciclo de tensión aplicada de modo que la capacidad equivalente tendería a  $C_2$ .

A partir de este circuito equivalente y después de ajustar los datos de impedancia,  $C_1$ ,  $C_2$  y  $R_1$  se debería poder obtener como parámetros de

## CAPÍTULO V

ajuste. Por otra parte, las contribuciones a la permitividad relativa  $\epsilon_{rd}$ ,  $\epsilon_{re}$  y el tiempo de relajación,  $\tau$ , se podrían obtener de las siguientes expresiones [54]:

$$\epsilon_{rd} = \frac{C_1 + C_2}{\frac{A}{d}} \quad (V-9)$$

$$\epsilon_{re} = \frac{C_2}{\frac{A}{d}} \quad (V-10)$$

$$\tau = R \cdot C_1 \quad (V-11)$$

De esta manera, introduciendo estos valores en la ecuación (V-7) se debería poder estimar la parte real,  $\epsilon_r'(\omega)$ , e imaginaria,  $\epsilon_r''(\omega)$ , de la permitividad relativa o constante dieléctrica,  $\epsilon_r(\omega)$ , en función de la frecuencia.

$$\epsilon_r(f) = \frac{d}{A\epsilon_0} \cdot \left[ C_2 + \frac{C_1}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \right] \quad (V-12)$$

$$\epsilon_r(f) = \frac{d}{A\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{2\pi f \tau C_1}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \right] \quad (V-13)$$

En el caso que el circuito equivalente mostrado en la Figura V-3 no pueda ser utilizado para ajustar los datos de impedancia, la constante dieléctrica o permitividad relativa,  $\epsilon$ , y otros parámetros eléctricos de los materiales compuestos PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT podrían obtenerse utilizando otras relaciones convencionales y bastante conocidas, como por ejemplo [55, 57]:

$$\epsilon = \frac{Z}{\omega C_0 (Z^2 + Z^{-2})} \quad (V-14)$$

$$\epsilon = \frac{Z}{\omega C_0 (Z^2 + Z^{-2})} \quad (V-15)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (V-16)$$

Donde  $C_0 = \epsilon_0 A/d$ ,  $\epsilon'$  es la parte real de la constante dieléctrica o permitividad relativa,  $\epsilon''$  es la parte imaginaria de la permitividad o

## CAPÍTULO V

perdidas dieléctricas,  $\omega$  es la frecuencia angular siendo  $\omega=2\pi f$  donde  $f$  es la frecuencia en Hz y  $\delta$  la fase.

La caracterización piezoeléctrica de los muestras se llevó a cabo tomando la respuesta eléctrica de los materiales cuando se aplica una única presión mediante el impacto de la caída libre de un cilindro de acero inoxidable de 2mm de diámetro y 2 mm de altura. En la Figura V-4 se muestra una fotografía del montaje para la prueba piezoeléctrica.

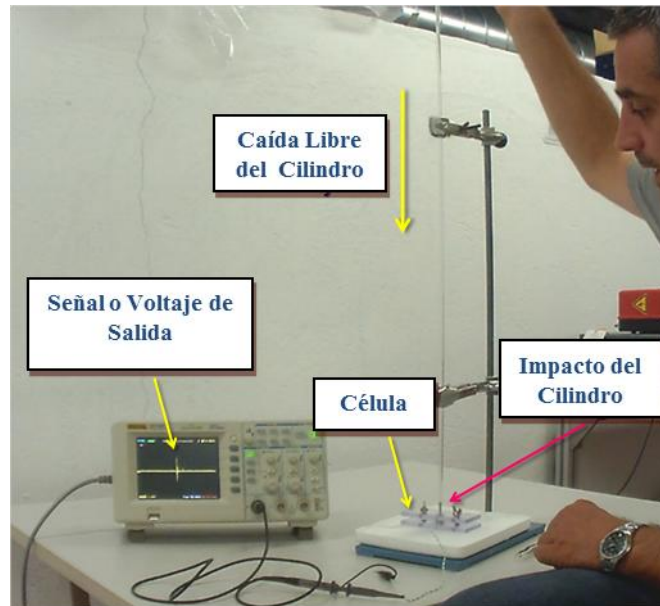


Figura V-4. Montaje experimental para medir la tensión de salida de las muestras por el impacto de un cilindro en caída libre.

Se realizaron medidas de nano-piezo-deformación que consistieron en realizar un seguimiento de las interacciones entre una punta sujeta a un voladizo (interacciones punta-muestra) mediante el empleo de un microscopio de fuerza atómica, AFM, de la marca, MultiMode Nanoscope IV, operado en modo de contacto. Se supone que de la deformación sufrida por los especímenes (en realidad mayor atracción o repulsión entre punta y muestra) como los mostrados en la Figura V-1 al aplicarles un voltaje con una fuente de alimentación externa el voladizo debe sufrir una deflexión que puede ser controlada por el sistema de retroalimentación controlado por el AFM. Se utilizó una punta de la marca BRUKER modelo NCHV, material: antimonio dopado con Silicio, con una frecuencia de resonancia de 320 KHz y una constante de fuerza de 42 N/m.

## CAPÍTULO V

Para realizar estos ensayos piezoeléctricos con el AFM se prepararon condensadores utilizando los materiales bajo estudio como dieléctricos (ver Figura V-5a). Posteriormente los condensadores se conectaron a una fuente de alimentación externa modelo PS 3033 suministrada por AD Instruments y se situaron sobre el “scanner” del AFM para posteriormente realizar barridos de la punta en X-Y en el modo contacto (ver Figuras V-5b y V-5c). A medida que se realizaba el barrido la punta del AFM se fue variando el voltaje aplicado desde la fuente de alimentación de manera controlada para que, a lo largo de la obtención de una imagen de  $50 \times 50$  nm el voltaje fuera de 0V a 30V y posteriormente volviera a 0V, seguidamente se descargaba la muestra y se variaba el voltaje de 0 V a 60 V y posteriormente volviera a 0 v.

Figura V-5.- Montaje de condensadores en el AFM para realizar medidas de nano-piezo-deformación.

### V.3 Resultados y discusión

En la Figura V-6 se muestran las imágenes de SEM, realizadas mediante BSE, de algunas muestras en forma de películas con altas cargas de nanorellenos de BaTiO<sub>3</sub>, para poder estudiar la dispersión de las partículas dentro de la matriz polimérica. Los puntos brillantes de las micrografías reflejan la presencia de elementos más pesados. Las imágenes b), c) y d) de la Figura V-6 muestran puntos brillantes bien separados entre sí (~ 250 nm de diámetro medio), por lo que es razonable asignarlos a la presencia de Ba y Ti. Por otro lado, el estudio realizado de microanálisis mediante espectroscopía de rayos X, EDS, sobre dichos puntos mostró un espectro de rayos X similar al que se presentó en la referencia 50 y en la que se confirma la presencia de Ba y Ti. Estos resultados revelan que la HEBM ayuda a separar inicialmente las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> a partir de los aglomerados comerciales recibidos e introducidos dentro de la matriz de PVDF, para finalmente obtener por prensado en caliente, películas de materiales compuestos con dispersión uniforme de partículas submicrométricas.

a) b)

c) d)

e) f)

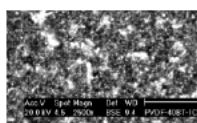


Figura V-6.- Imágenes de SEM (señal de BSE) de materiales compuestos a base de PVDF con altas cargas de partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub>: a) y b) 10% en peso



## CAPÍTULO V

de BaTiO<sub>3</sub> y c) y d) 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub> y e) y f) 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub> y 1% de MWCNT.

La estructura cristalina de todas las muestras en estudio se analizó a partir de los difractogramas de rayos X representados en la Figura V-7. En todos los casos se puede observar picos asociados a la fase  $\alpha$  con difracciones características localizadas a  $2\theta = 17.9^\circ$  (100),  $18.7^\circ$  (020),  $20.2^\circ$  (110) y  $26.9^\circ$  (021). En este punto es importante mencionar que algunos autores afirman que el pico a  $2\theta = 20.2^\circ$  corresponde a ambas fases, reflexión (110) de la fase  $\alpha$  y reflexiones (200)/(110) de la fase  $\beta$  [58]. Sin embargo, generalmente se acepta que cuando la fase  $\beta$  coexiste con la fase  $\alpha$  el pico de difracción a  $20.2^\circ$  se desplaza a  $19.9^\circ$  y un nuevo pico de difracción aparece a  $20.7^\circ$  que corresponde a las reflexiones (200)/(110) de la fase  $\beta$  [59]. Por otro lado, en las muestras que contienen partículas de BaTiO<sub>3</sub> se pueden observar los picos de difracción típicos de su forma tetraédrica [50]. El pico a  $17.9^\circ$  es el único pico entre los principales picos característicos de la fase alfa del PVDF que no tiene ninguna posibilidad de reflexiones superpuestas con aquellas de las fases  $\gamma$  o  $\beta$  [60]. Por lo tanto, una simple observación de una disminución relativa en ese pico (100) significaría un aumento en otra fase o fases. Se puede observar que la intensidad relativa de los picos de difracción del PVDF no se ven afectados por la presencia de partículas de BaTiO<sub>3</sub>, ya que sólo se produce bajo la presencia de MWCNT y la presencia combinada de MWCNT y BaTiO<sub>3</sub> (Figura V-7).

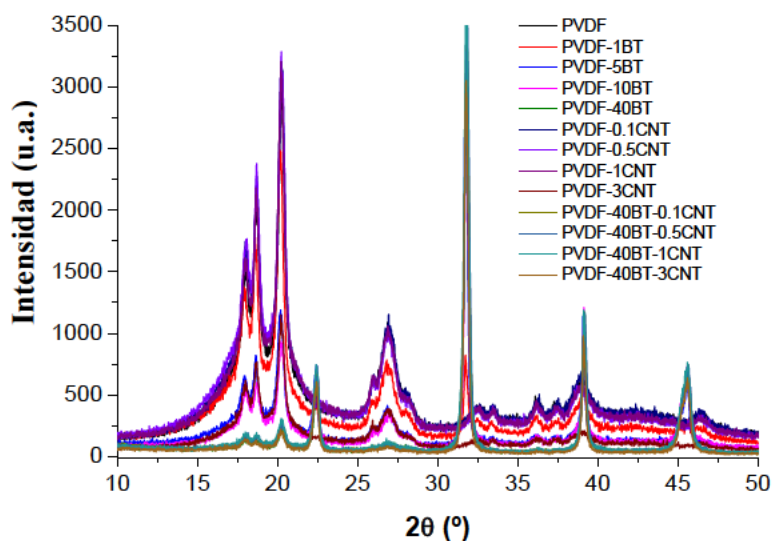


Figura V-7.- Patrones de DRX para todas las muestras bajo estudio.

## CAPÍTULO V

Por tanto, se podría decir que la adición de BaTiO<sub>3</sub>, MWCNT y BaTiO<sub>3</sub> más MWCNT no tiene influencia en la contribución de los diferentes polimorfos del PVDF, al menos con las composiciones estudiadas y bajo las condiciones de procesamiento utilizadas en este trabajo.

Es este momento es preciso comentar que respecto a la influencia de MWCNT y BaTiO<sub>3</sub> sobre la estructura de PVDF se han encontrado resultados sorprendentemente diferentes. Sin embargo, la mayoría de ellos se pueden resumir en dos: i) los rellenos considerados parecen favorecer la formación de las fases  $\beta$  y  $\gamma$  ii) los rellenos o nanocargas no inducen ningún cambio en las contribuciones polimorfas. Sin embargo, tanto estas observaciones como las realizadas en el presente trabajo podrían ser acertadas y complementarias pues hay otra variable que no se ha tenido en cuenta, como es el método de procesamiento final para obtener el material a analizar.

Cuando el procesamiento final implica presión en caliente o en estado fundido, en otras palabras, cuando el PVDF cristaliza a partir de la masa fundida pero a temperaturas bajas o relativamente bajas (por debajo de 100°C) principalmente se obtiene fase  $\alpha$  en el PVDF [60, 61] y no se observan muchos cambios con la adición de MWCNT y BaTiO<sub>3</sub> [62, 63]. Sin embargo, cuando el procesamiento se realiza a partir de una disolución de PVDF por evaporación del disolvente, para una cierta velocidad evaporación de disolvente, se puede obtener gran cantidad tanto de fase  $\beta$  como de  $\gamma$  e incluso que estas contribuciones se vean incrementadas por la presencia de ciertas nanocargas [18, 61, 64]. Una posible razón de las últimas observaciones puede ser el propio proceso de evaporación del disolvente (fundamentalmente velocidad de evaporación del disolvente), pues éste se puede modificar cuando las nanopartículas se hacen partícipes debido a las interacciones existentes entre ellas y el resto de componentes de las suspensiones: partícula-polímero, polímero-disolvente, partícula-disolvente.

En la Figura V-8 se muestran los espectros de FTIR-ATR de las películas de PVDF puro y los materiales compuestos. Con el fin de hacer comparaciones se representaron conjuntos específicos de espectros en la Figura V-8: a) Espectros en función del contenido de BaTiO<sub>3</sub>; b) espectros

## CAPÍTULO V

en función del contenido de MWCNT; c) espectros en función de la cantidad de MWCNT cuando la cantidad de BaTiO<sub>3</sub> es del 40% en peso. En todos los casos se observa principalmente bandas de absorción características de la fase  $\alpha$  centradas a 1214, 974, 794, 764 cm<sup>-1</sup>. No obstante, una pequeña contribución de las fases  $\beta$  y  $\gamma$  están presentes ya que también son evidentes pequeñas bandas a 842 cm<sup>-1</sup> y 1278 cm<sup>-1</sup> que por lo general se asignan a las vibraciones que aparecen en esas fases [60, 62, 65, 66]. Utilizando la absorbancia a 1072 cm<sup>-1</sup> como referencia para normalizar los espectros de FTIR (esta banda se demostró que era proporcional al espesor de películas de PVDF sin cambios cristalinos) [65, 67] se puede demostrar que la cantidad relativa de cada fase cristalina permanece prácticamente constante independientemente de la composición de los nanocompuestos bajo estudio. Por tanto y estando de acuerdo con los resultados de DRX, la adición de BaTiO<sub>3</sub>, de MWCNT y de BaTiO<sub>3</sub> más MWCNT, no tiene influencia en el polimorfismo del PVDF, al menos con las composiciones estudiadas y bajo las condiciones de procesado utilizadas en este trabajo. La única diferencia clara observada correspondió en la región que va desde 600 a 700 cm<sup>-1</sup> porque es el intervalo en el que se produce la absorbancia procedente del BaTiO<sub>3</sub>. En esta región se observa que la absorbancia aumenta con la cantidad de BaTiO<sub>3</sub>.

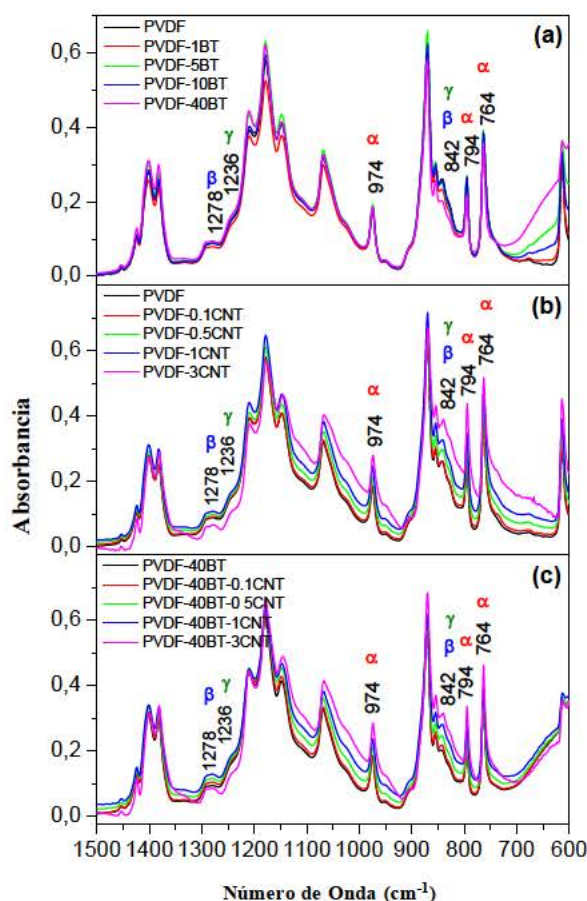


Figura V-8.- Espectros de ATR-FTIR del PVDF puro y de los materiales compuestos preparados en forma de películas.

### Comportamiento de cristalización y fusión del PVDF

El proceso de cristalización del PVDF en los materiales nanocompuestos ternarios fue examinado y comparado a partir de los resultados obtenidos por DSC. En la Figura V-9 (izquierda) se muestran las curvas de DSC obtenidas a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Se pueden observar picos exotérmicos similares con diferencias muy pequeñas en la anchura, pero claras diferencias en la posición del pico en función de la naturaleza y la composición del relleno. En la Tabla V-2 se recogieron las temperaturas de cristalización ( $T_c$ ; en el mínimo de la exoterma) y las anchuras medias del pico exotérmico,  $HW_c$ , de todas las muestras a partir de los termogramas de DSC. Se observaron tendencias paralelas en ambos parámetros,  $T_c$  se desplaza a altas temperaturas y  $HW_c$  disminuye a medida

## CAPÍTULO V

que la cantidad de nanopartículas aumenta. La razón por la cual  $T_c$  se desplaza a altas temperaturas se puede atribuir a un efecto de nucleación inducido por las cargas de  $BaTiO_3$  y MWCNT en el proceso de cristalización del PVDF. y al disminuir  $HW_c$  se puede asociar a una distribución estrecha del tamaño de los cristales que en realidad debería ser dependiente en la nucleación mediante la aceleración del proceso de cristalización. Una mayor nucleación inducida se traduce en más puntos de nucleación que después de su correspondiente crecimiento del cristal deben producir mayor homogeneidad en términos de estructura y morfología si no se tiene en cuenta la presencia de transcristalinidad. En el caso de la adición de los MWCNT el efecto es más importante en función de la cantidad de relleno ya que sólo con una composición de un 3% en peso se obtienen cambios similares en la  $T_c$  y en  $HW_c$  que cuando se añade hasta un 40% en peso de  $BaTiO_3$ . Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta que los cambios observados en el proceso de cristalización del PVDF son más debido a la cantidad de superficie asociada al nanorelleno que a la naturaleza de las nanopartículas. Haciendo cálculo de densidades, teniendo en cuenta dimensiones y suponiendo que las partículas de  $BaTiO_3$  son esferas perfectas y que los MWCNT son cilindros perfectos se puede ver que hay una diferencia de superficie por unidad de masa entre ambos tipos de partículas de aproximadamente dos órdenes de magnitud (superficie asociada a MWCNT  $> 10^2 \times$  superficie asociada a partículas de  $BaTiO_3$ ) que reforzaría lo anteriormente mencionado. De hecho, cuando se consideran los materiales compuestos ternarios existe un efecto combinado a la presencia conjunta de las partículas de  $BaTiO_3$  y los MWCNT pues se dobla el desplazamiento del pico de cristalización como se esperaba en términos del incremento en la superficie de nanorelleno.

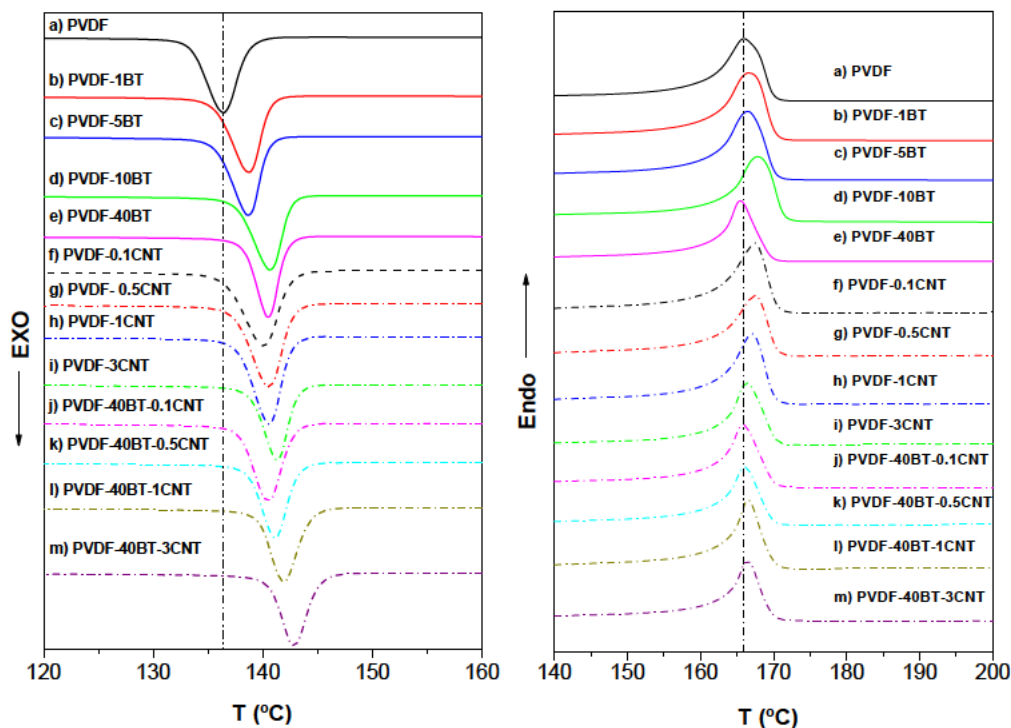


Figura V-9.- Curvas de DSC obtenidas a partir de enfriamientos (Izquierda) y de calentamientos (derecha) de todas las muestras bajo estudio.

En la Figura V-9 derecha se representan las curvas DSC (velocidad de calentamiento 10 °C/min). donde se muestra el comportamiento de la fusión del PVDF en materiales nanocompuestos ternarios. En función de la naturaleza y composición de relleno se pueden observar picos endotérmicos similares con pequeñas diferencias diferenciadas en la anchura pero no tan claras en la posición del pico. En la Tabla V-2 se recopilaban las temperaturas de fusión ( $T_m$ ; temperaturas en el máximo endotérmico) y las anchuras medias  $HW_c$  de todas las muestras obtenidas de los termogramas de DSC. Tal y como en el proceso de cristalización, la anchura media del proceso entálpico,  $HW_m$ , disminuye a medida que la cantidad de nanopartículas aumenta. Este resultado sugiere de nuevo, como se esperaba de los resultados asociados a la cristalización anterior, una estrecha distribución de tamaños de los cristales.



## CAPÍTULO V

Tabla V-2.- Parámetros térmicos extraídos (ver Texto) de los termogramas obtenidos a partir de enfriamientos y calentamientos con DSC.

<b>Muestra</b>	<b>Primer calentamiento T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>Segundo calentamiento T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>HW<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>HW<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>χ (%)</b>
PVDF	167,5	166,0	5,94	136,5	3,53	44,4
PVDF-1BT	167,9	166,5	5,94	138,7	3,32	44,3
PVDF-5BT	168,0	166,5	5,73	138,7	3,12	43,2
PVDF-10BT	169,0	167,8	5,50	140,7	3,26	46,9
PVDF-40BT	167,6	165,5	4,30	140,4	2,45	41,3
PVDF-0.1CNT	168,3	167,4	5,32	140,0	3,88	43,7
PVDF-0.5CNT	168,0	167,5	5,13	140,6	3,44	45,1
PVDF-1.0CNT	168,1	167,1	4,92	140,5	3,17	45,9
PVDF-3.0CNT	169,0	166,3	4,50	141,4	2,82	42,5
PVDF-40BT-0.1CNT	168,0	165,8	4,91	140,4	3,47	43,7
PVDF-40BT-0.5CNT	168,1	166,1	4,91	141,1	3,05	43,9
PVDF-40BT-1.0CNT	168,8	166,5	4,10	142,0	3,16	44,8
PVDF-40BT-3.0CNT	169,4	166,3	4,10	142,8	3,09	44,9

## CAPÍTULO V

Por último, el grado de cristalización,  $\chi_c$ , se obtuvo mediante la ecuación V-1 y los resultados se recogieron en la Tabla V-2. Se observa que los cambios en el grado de cristalinidad en función de la composición son muy pequeños, no superiores al 15%; sin embargo, se pueden observar algunas tendencias. Cuando aumenta el contenido de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\chi_c$  disminuye y, si aumenta el contenido de MWCNT hasta el 1% en peso,  $\chi_c$  se hace mayor. Sin embargo para un 3% en peso de MWCNT hay una clara disminución en el  $\chi_c$  siendo incluso menor que la fracción de cristalinidad del PVDF puro. Finalmente, para una cantidad constante de  $\text{BaTiO}_3$  de 40% en peso cuando la cantidad de MWCNT aumenta hay un incremento muy ligero del  $\chi_c$  incluso hasta para un 3% en peso de MWCNT. Por lo tanto, aunque algunos cambios pueden ocurrir en términos del tamaño de los cristales incluso en la morfología de estos, no hay importantes variaciones en el grado de cristalinidad en función de la composición para los materiales nanocompuestos bajo estudio.

En la Tabla V-3 se muestran los valores de la capacidad eléctrica obtenida por mediciones con multímetro así como la constante dieléctrica,  $k$ , calculada (Ecuación V-2). Se observa como los valores de  $k$  aumentan cuando así lo hace el contenido de  $\text{BaTiO}_3$ , siendo el incremento de un 66% (aproximadamente 18.9% V/V) al añadirse hasta un 40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$ .

En un sistema similar basado en PVDF cargado con  $\text{BaTiO}_3$  Yu y colaboradores encontraron que para una composición de 20% en volumen de  $\text{BaTiO}_3$  hubo un aumento de la constante dieléctrica de aproximadamente un 100% respecto a la del PVDF puro [34]. Este resultado estaría de acuerdo con los resultados del presente trabajo. El ligero aumento encontrado por Yu y colaboradores puede explicarse considerando que en su investigación se utilizaron partículas más pequeñas de  $\text{BaTiO}_3$ . Como se ha demostrado en otro trabajo ya publicado, se produce una ligera mejoría en la constante dieléctrica del material compuesto, ya que se espera un aumento de la fracción de interfase o una reducción del tamaño de las partículas utilizadas para una misma cantidad de relleno [4]. Para esto se han basado en los resultados de un sistema de poliestireno cargado de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$ , utilizando la teoría media efectiva (EMT).[68]. Además, siguiendo la aproximación de



## CAPÍTULO V

Maxwell-Garnett [69, 70], para una composición de 18,9% en volumen se estima un aumento en la constante dieléctrica del 69% que está muy cerca de la obtenida experimentalmente en este trabajo. La aproximación de Maxwell-Garnett es razonable para materiales compuestos basados en una matriz continua con inclusiones embebidas, por tanto, éste podría ser el modelo para describir los materiales nanocompuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> obtenidos en este trabajo por HEBM y posterior prensado en caliente.

En la Tabla V-3 se pueden encontrar los valores de las capacidades de todos los materiales bajo estudio obtenidas utilizando un multímetro y las correspondientes permitividades relativas estimadas.

Tabla V-3.- Valores de las capacidades de todos los materiales bajo estudio obtenidas utilizando un multímetro y las correspondientes permitividades relativas estimadas.

<b>Muestra</b>	<b>Capacidad (pF)</b>	<b>Espesores (μm)</b>	<b>k</b>
<b>PVDF</b>	38,0 ± 0,5	107	5,9 ± 0,1
<b>PVDF-1BT</b>	48,0 ± 0,28	107	7,4 ± 0,1
<b>PVDF-5BT</b>	47,8 ± 0,76	108	7,4 ± 0,1
<b>PVDF-10BT</b>	50,0 ± 0,29	111	8,0 ± 0,1
<b>PVDF-40BT</b>	60,0 ± 0,58	113	9,8 ± 0,1
<b>PVDF-0.1CNT</b>	43,0 ± 0,29	108	6,7 ± 0,1
<b>PVDF-0.5CNT</b>	45,0 ± 0,35	114	7,4 ± 0,1
<b>PVDF-1CNT</b>	57,0 ± 0,1	105	8,6 ± 0,1
<b>PVDF-3CNT</b>	749 ± 1,0	108	116,3 ± 0,2
<b>PVDF-40BT-0.1CNT</b>	66,0 ± 0,29	113	10,7 ± 0,1
<b>PVDF-40BT-0.5CNT</b>	69,0 ± 0,58	106	10,5 ± 0,1
<b>PVDF-40BT-1CNT</b>	80,0 ± 0,75	110	12,7 ± 0,1
<b>PVDF-40BT-3CNT</b>	777 ± 32	108	120,7 ± 5,0

Por otro lado, cuando se añade MWCNT a la matriz de PVDF existe un rápido aumento en la permitividad relativa en función del contenido de nanotubos mostrando un incremento de aproximadamente el 46% cuando se añade un 1% en peso de MWCNT. Más tarde, para el 3% en peso de

## CAPÍTULO V

nanotubos se observa incluso un aumento más agudo, de más de tres órdenes de magnitud, indicando que se ha superado o ha ocurrido algún tipo de transición en términos de composición. Esta transición puede ser la denominada transición de percolación. De hecho, atendiendo el resultado mostrado por otros autores se puede señalar que el umbral de percolación para los sistemas de PVDF/MWCNT debe estar en el rango que va del 1% a 3% en peso de MWCNT. Por ejemplo: i) se publicó que el umbral de percolación en fibras ultrafinas de PVDF/MWCNT es de 1,2% en peso [71]. ii) Li y colaboradores informaron sobre un umbral de percolación para materiales compuestos de PVDF/CNT a concentraciones aproximadamente de 2,1% en volumen o 2,5% en peso de nanotubos de carbono, CNT [72]. iii) Lan Wang and Zhi-Min Dang determinaron un umbral de percolación para materiales compuestos de PVDF/CNT de 1,61% en volumen o 1,9% en peso de CNT [73] y iv) Hong y Hwang prepararon películas de materiales compuestos de PVDF/nanotubos de carbono de pared Múltiple (MWCNT) mezclándolos en estado fundido y obteniendo un umbral de percolación en términos de la conductividad eléctrica entre el 2% y el 2,5% en peso de MWCNT.

Para ajustar los datos de impedancia de todas las muestras en estudio se utilizó el circuito equivalente mostrado en la Figura V-3. Sin embargo, en el caso de tener un 3% en peso de MWCNT el error del ajuste fue lo suficientemente alto como para considerar el modelo de Debey para representar el comportamiento dieléctrico de esos materiales. De hecho, este resultado es el que se espera si la muestra deja de ser un dieléctrico para ser un conductor cuando se supera el umbral de percolación asociado a la conductividad.

En la Figura V-10 se representa un ejemplo de representación de la parte real e imaginaria de la permitividad relativa, así como de la tangente de pérdidas obtenidas a partir de los datos de impedancia en función de la frecuencia en Hz para la muestra de PVDF-1BT. En dicha figura se muestran los datos comparativos obtenidos a partir de la utilización de los dos métodos considerados en la parte experimental: a) modelo de circuito equivalente RC (Ecuación V-12 y V-13) y b) ecuaciones V-14 y V-15.

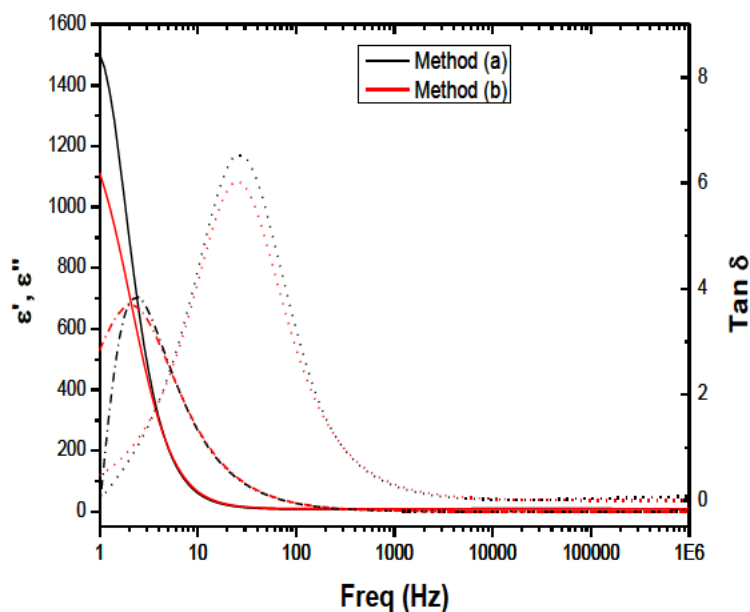


Figura V-10.- Parte real e imaginaria de la permitividad relativa así como la tangente de pérdidas obtenidas a partir de los datos de impedancia en función de la frecuencia en Hz (muestra de PVDF-1BT).

Como se puede observar ambos métodos dieron resultados similares, excepto en la región de bajas frecuencias para la que el método a) mostró valores más altos de permitividad relativa. Para el circuito equivalente representado en la Figura V-3, el condensador  $C_2$  representa los dipolos más rápidos del material. El condensador  $C_1$  y la resistencia en serie  $R_1$  tiene un tiempo de relajación para su proceso de carga y descarga  $\tau = R_1 \cdot C_1$  y representa dipolos más lentos. Para bajas frecuencias mucho más bajas que la inversa del tiempo de relajación  $\tau$  ( $f \ll 1/\tau$ ), el proceso de carga-descarga es lo suficientemente lento como para que ambos capacitores se carguen y la capacidad equivalente tendería a  $C_1 + C_2$ . Sin embargo, para altas frecuencias ( $f \gg 1/\tau$ ), el condensador  $C_1$  no se podría cargar y descargar en cada ciclo de tensión aplicada y por tanto la capacidad equivalente tendería a  $C_2$ . En la Tabla V-4 se recogen los valores de la permitividad relativa a la frecuencia de relajación dipolar,  $f_m$  (máximo del factor de pérdida,  $\tan \delta$ ), a la frecuencia de 1 kHz,  $f_{1\text{kHz}}$  y a la de 1 MHz,  $f_{1\text{MHz}}$ , junto con el tiempo de relajación de  $C_1$ ,  $\tau$ , y el tiempo de relajación experimental obtenidos de las frecuencias en los máximos del factor de pérdidas,  $1/f_m$ . Teniendo en cuenta la similitud entre los valores de  $\tau$  y  $1/f_m$  se podría pensar que la relajación dada por el máximo del factor de pérdidas se debe a la relajación para el proceso de carga y descarga asociada a la orientación de los dipolos más lentos.

## CAPÍTULO V

Tabla V-4.- Valores de la Permitividad relativa,  $\epsilon'$ , para tres frecuencias: La frecuencia de la relajación dipolar,  $f_m$ , 1 kHz,  $f_{1kHz}$  y 1 MHz,  $f_{1MHz}$ , y valores de relajación calculada y experimental,  $\tau$  y  $1/f_m$  respectivamente.

Muestra	$\epsilon'$ (a $f_m$ )	$\epsilon'$ (a $f_{1kHz}$ )	$\epsilon'$ (a $f_{1MHz}$ )	$\tau \times 10^2$ (s)	$(1/f_m) \times 10^2$ (s)
PVDF	$16,7 \pm 3,3$ ( $13,9 \pm 3,5$ )	$8,7 \pm 1,5$ ( $8,5 \pm 1,4$ )	$8,7 \pm 1,5$ ( $9,2 \pm 0,4$ )	$7,7 \pm 0,1$	3,55 (3,16)
PVDF-1BT	$18,5 \pm 0,9$ ( $15,1 \pm 2,5$ )	$9,5 \pm 0,8$ ( $9,3 \pm 1,1$ )	$9,8 \pm 0,8$ ( $8,8 \pm 1,0$ )	$7,7 \pm 0,1$	3,98 (3,55)
PVDF-5BT	$17,9 \pm 3,2$ ( $14,9 \pm 2,0$ )	$9,0 \pm 2,0$ ( $9,0 \pm 1,3$ )	$9,0 \pm 2,0$ ( $9,1 \pm 1,1$ )	$7,7 \pm 0,1$	3,98 (3,55)
PVDF-10BT	$21,0 \pm 2,0$ ( $18,5 \pm 0,5$ )	$10,6 \pm 1,0$ ( $10,1 \pm 0,2$ )	$10,6 \pm 1,0$ ( $9,5 \pm 0,2$ )	$7,7 \pm 0,1$	3,98 (3,98)
PVDF-40BT	$24,2 \pm 2,6$ ( $18,2 \pm 2,0$ )	$12,0 \pm 1,0$ ( $11,4 \pm 0,6$ )	$12,0 \pm 1,0$ ( $11,1 \pm 0,5$ )	$7,7 \pm 0,1$	4,47 (3,98)
PVDF-0.1CNT	$23,2 \pm 2,2$ ( $20,6 \pm 1,0$ )	$10,9 \pm 1,0$ ( $11,0 \pm 0,4$ )	$10,9 \pm 1,0$ ( $9,9 \pm 0,6$ )	$7,6 \pm 0,1$	3,98 (4,47)
PVDF-0.5CNT	$23,8 \pm 1,4$ ( $21,9 \pm 2,0$ )	$12,0 \pm 0,4$ ( $11,9 \pm 0,5$ )	$12,0 \pm 0,4$ ( $11,3 \pm 1,1$ )	$7,6 \pm 0,1$	4,47 (3,98)
PVDF-1.0CNT	$25,0 \pm 1,3$ ( $22,4 \pm 1,4$ )	$12,4 \pm 1,0$ ( $12,5 \pm 0,3$ )	$12,4 \pm 1,0$ ( $11,7 \pm 1,1$ )	$7,6 \pm 0,1$	4,47 (4,47)
PVDF-3.0CNT	$51,2 \pm 6,3$ ( $123 \pm 24$ )	$24,9 \pm 3,3$ ( $43,0 \pm 3,0$ )	$24,9 \pm 3,3$ ( $22,0 \pm 4,0$ )	-	- (6,61)
PVDF-40BT-0.1CNT	$29,8 \pm 1,0$ ( $23,0 \pm 4,0$ )	$14,7 \pm 0,2$ ( $13,0 \pm 1,0$ )	$14,7 \pm 0,2$ ( $13,1 \pm 1,0$ )	$7,6 \pm 0,1$	5,01 (5,01)
PVDF-40BT-0.5CNT	$27,9 \pm 4,2$ ( $24,1 \pm 4,1$ )	$13,8 \pm 1,3$ ( $13,4 \pm 0,3$ )	$13,8 \pm 1,3$ ( $11,8 \pm 0,8$ )	$7,7 \pm 0,1$	5,01 (4,47)
PVDF-40BT-1.0CNT	$32,9 \pm 2,6$ ( $33,9 \pm 4,3$ )	$17,4 \pm 1,0$ ( $17,8 \pm 1,1$ )	$17,4 \pm 1,0$ ( $15,6 \pm 0,5$ )	$7,5 \pm 0,1$	5,01 (5,01)
PVDF-40BT-3.0CNT	$97,0 \pm 12,2$ ( $110 \pm 34$ )	$49,3 \pm 7,2$ ( $68,8 \pm 7,8$ )	$49,3 \pm 7,2$ ( $30,5 \pm 3,5$ )	-	- (10,0)

## CAPÍTULO V

Además el estudio dieléctrico de las películas de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT se llevó a cabo en función de la composición de los materiales nanocompuestos. Las respuestas en frecuencia de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas (perdidas dieléctricas) se muestran en la Figura V-11 a y b respectivamente.

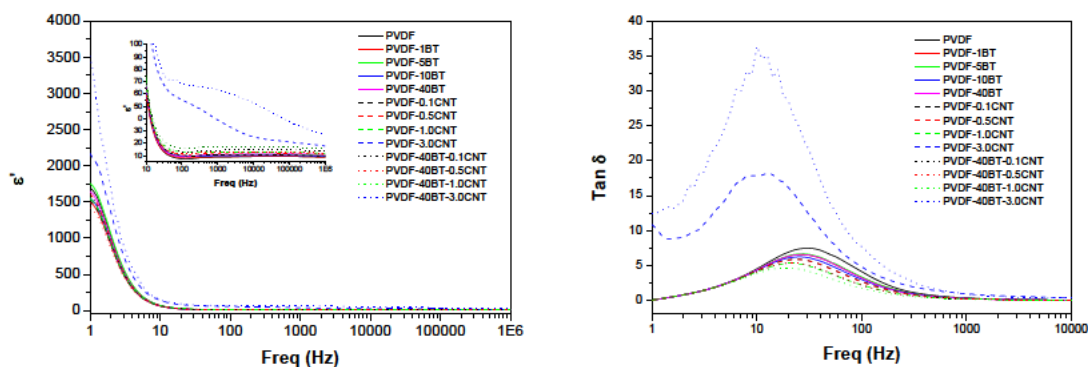


Figura V-11. a) Respuestas en frecuencia de la constante dieléctrica y b) tangente de pérdidas para todas las muestras bajo estudio.

La constante dieléctrica de los materiales compuestos aumenta en comparación con la película del PVDF puro sobre todo para el rango de frecuencias que va de 1Hz a  $1 \times 10^6$  Hz (Figura V-11 y TablaV-4). Como puede verse claramente en la Tabla V-4, la permitividad relativa es más alta a mayor cantidad de partículas independientemente de la frecuencia. Además, el efecto inducido por los MWCNT es más importante, incluso es más abrupto para el 3% en peso de MWCNT. Este resultado debe ser debido al hecho de que la concentración de BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT influye en la polarización resultante en los sistemas de materiales compuestos como ocurre en otros materiales compuestos de PVDF [31]. Una posible explicación de estos resultados puede ser la polarización interfacial que debería tender a infinito por encima del umbral de percolación cuando se utilizan partículas conductoras como material de relleno. De hecho ya se ha observado ampliamente dicha polarización interfacial en sistemas heterogéneos con fases con diferentes conductividades o permitividades dieléctricas [74- 76]. Este fenómeno se produce debido a la acumulación de cargas móviles en las diferentes interfases existentes con diferentes conductividades eléctricas o permitividades. Como la polarización

## CAPÍTULO V

interfacial se produce a gran escala (escala mesoscopica), esto normalmente se ha observado a bajas frecuencias debido a su largo tiempo de relajación con respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado [74, 75].

Otra explicación posible de los resultados de permitividad relativa mostrados en la Tabla V-4 podría basarse en cambios del grado de cristalinidad. Una mejora de la cristalinidad de las muestras podría causar la alineación de las moléculas en una conformación muy concreta con alto grado empaquetamiento molecular de las cadena, dando lugar a su vez a un aumento la densidad de dipolos en el sistema y conduciendo a un incremento de la constante dieléctrica. Sin embargo, el grado de cristalinidad del PVDF en las muestras fue casi el mismo independientemente de la composición, por tanto, esta última explicación no parece la más adecuada.

También se ha observado que la permitividad dieléctrica de todas las muestras bajo estudio exhibe una fuerte dependencia de la frecuencia. En general la permitividad disminuye rápidamente en el rango de bajas frecuencias (hasta 100 Hz), seguido por un ligero aumento en el rango de altas frecuencias (ver recuadro de la Figura V-11a). Sin embargo, hay una excepción para las muestras con un 3% en peso de nanotubos de carbono porque en todo el rango de frecuencias hay una disminución continua en la constante dieléctrica. Este comportamiento se atribuye generalmente al largo tiempo asociado a la polarización interfacial con respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado a altas frecuencias (fenómeno de relajación) [7, 77]. De hecho, a frecuencias suficientemente altas, la oscilación del campo eléctrico puede ser demasiado rápida como para impedir que los electrones libres se acumulen en la interfase. Por otra parte, en la representación del factor de pérdidas en función de la frecuencia se observó que, en general, hay una disminución en el factor de perdidas cuando se introduce BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT en el PVDF, siendo más destacado este efecto cuando aumenta la concentración de partículas. Además, el efecto de los MWCNT es más importante que el BaTiO<sub>3</sub> ya que sólo la adición de 0,1% en peso de MWCNT (muestra PVDF-0.1CNT) reduce el factor de pérdidas aproximadamente un 10% respecto al material compuesto con 40% en peso de BaTiO<sub>3</sub> (PVDF-40BT). Finalmente, cuando ambas partículas están dentro de la matriz de PVDF se observa un efecto

## CAPÍTULO V

aditivo. Sin embargo, cuando la cantidad de MWCNT es lo suficientemente alta se observó un efecto opuesto, apareciendo un gran aumento de las pérdidas dieléctricas para un 3% en peso de MWCNT.

Aunque se esperaba siempre un aumento en el factor de pérdidas al agregar partículas al polímero, al menos cuando éstas son conductoras pues la fuga eléctrica se ve favorecida, estudios anteriores [34] dan una posible explicación a este comportamiento aparentemente contradictorio para el que pequeñas adiciones de MWCNT pueden dar lugar a pequeñas disminuciones en el factor de pérdidas. La incorporación de las nanopartículas pueden disminuir el tamaño de los cristales del polímero, PVDF, conduciendo a la reducción de la pérdida dieléctrica debido a la inversión de dipolos hasta un cierto límite de percolación [78]. Sin embargo, en este trabajo, no se encuentran evidencias de cambios estructurales sobre el tamaño de los cristales del PVDF (por ejemplo cambios en la anchura del pico medio del DRX). Por tanto, otra debe ser la causa de los resultados obtenidos, al menos para las muestras bajo estudio. Una posible explicación puede ser la influencia de las partículas sobre la dinámica del polímero dificultando el movimiento de los transportadores de carga. De hecho, el fenómeno de relajación atribuida a los dipolos más lentos que vendría representado por los máximos del factor de pérdidas se desplaza a bajas frecuencias cuando las nanopartículas están dentro del PVDF. De nuevo se observa que el efecto de los MWCNT es más importante. Este resultado puede explicarse si la restricción del movimiento del polímero es debido a la directa interacción entre las cadenas del polímero y la superficie accesible de las partículas de relleno. Está claro que los MWCNT presentan una relación superficie/volumen bastante superior a la de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$ , lo que justificaría su importante influencia en la dinámica del PVDF. Por otro lado, el aumento de la pérdida dieléctrica con el contenido de relleno conductor puede ser atribuido a mejoras en las pérdidas óhmicas y de polarización. A altos contenidos de MWCNT (por encima del umbral de percolación), la cantidad de material conductor disponible para la disipación de las cargas nómadas es mayor. Además, un incremento en el contenido de relleno se asocia a la formación de una red conductora (umbral de percolación) en la cual los electrones tienen mayor número de caminos libres para moverse en cada medio ciclo del campo alternante, de este modo disipan más energía

## CAPÍTULO V

eléctrica [79, 80]. Todos estos fenómenos conducen a mayor pérdida óhmica, que a su vez está vinculada a la disipación de energía en fase con el campo alternante. Además, la pérdida de la polarización derivada de la polarización interfacial es otro factor significativo que potenciaría la pérdida dieléctrica a mayor contenido de MWCNT.

En la Figura V-12 se representan los resultados de las pruebas piezoeléctricas para tres ensayos sobre una misma probeta de la muestra de PVDF puro. Como se puede observar se obtuvo cierta dispersión en la respuesta de voltaje de salida, razón por la cual se convino en realizar más ensayos para posteriormente poder tener un número de datos suficiente como para realizar un análisis estadístico adecuado. En particular se realizaron tres ensayos para tres probetas de un mismo material, en total nueve medidas. De esta manera finalmente se obtuvieron promedios representativos de la respuesta piezoeléctrica bajo el ensayo del impacto descrito en la parte experimental. En la Figura V-13 se presentan los valores promedios del voltaje de salida en función del tipo de material.

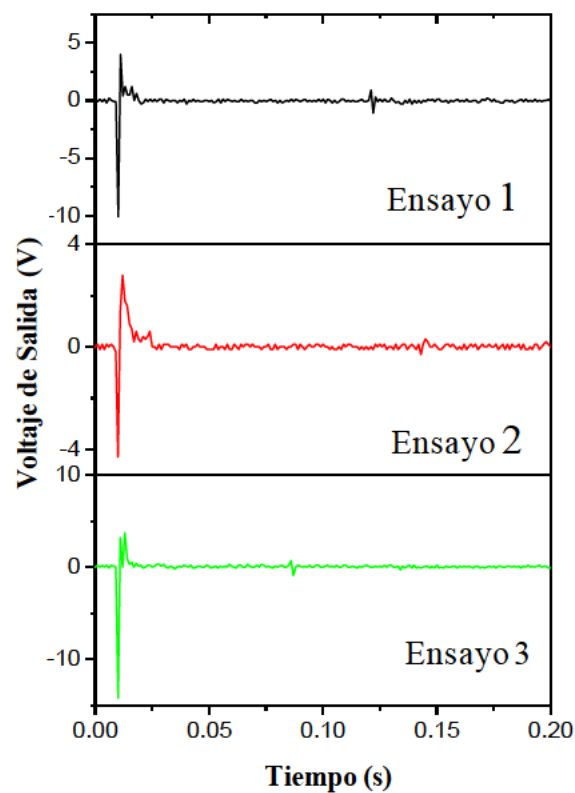


Figura V-12.- Resultados de las pruebas piezoeléctricas para tres ensayos de una misma probeta de la muestra de PVDF puro.



## CAPÍTULO V

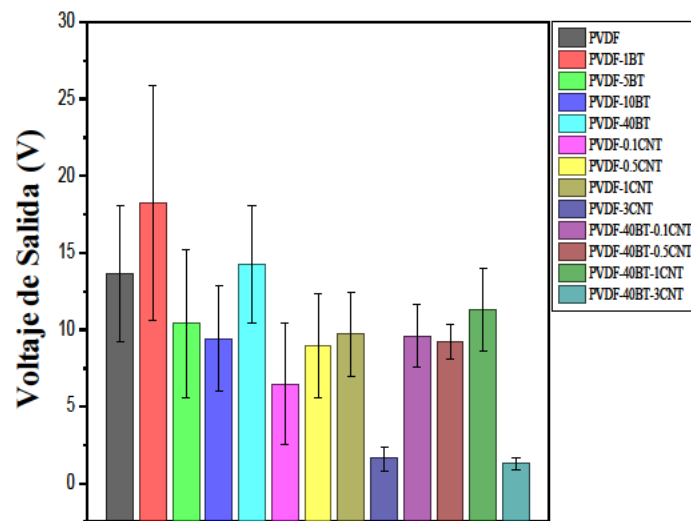


Figura V-13.- Valores promedios del voltaje de salida obtenidos a partir de las pruebas piezoeléctricas para todos los materiales bajo estudio.

Teniendo en cuenta que los materiales no fueron polarizados, en principio no cabría esperar respuesta piezoeléctrica. Además, la fase predominante en el PVDF en todos los materiales bajo estudio es la alfa por lo que de inicio la separación de cargas no parece ni mucho menos factible. En el supuesto de que la fase preponderante fuera la beta o incluso la gamma podría esperarse que por azar existieran dominios suficientemente grandes polarizados como para que el material en sí presentara separación de cargas. Este hecho sin embargo, al no polarizar los materiales, no debería dar grandes respuestas eléctricas pues en promedio la separación de cargas global en el material debería ser pequeña. Sin embargo, en muchos casos la señal de salida fue más que significativa, de varios voltios. Una posible explicación a este efecto puede ser la orientación de dipolos sufrida en el material al deformarse plásticamente. Para un material de PVDF no polarizado el cambio de polaridad debería ser mayor para materiales con fase predominantemente alfa. La deformación plástica podría dar lugar a un cambio conformacional conjunto y homogéneo que podría ser el causante de la separación de cargas correspondiente.

Como puede verse, teniendo en cuenta el error de las medidas, el voltaje de salida después del impacto es similar independientemente de la composición de los materiales compuestos (Figura V-13). Por ello, se puede concluir que el comportamiento piezoeléctrico no parece verse



## CAPÍTULO V

Para obtener los resultados de deformación piezoeléctrica se tomaron en total  $512 \times 512$  líneas aunque se analizaron tan sólo seis líneas espaciadas aproximadamente de 100 en 100 (8, 100, 200, 300, 400 y 500) para obtener un promedio del cambio topográfico en cada una de las imágenes para los voltajes aplicados (ver Figura V-15a y 15b).

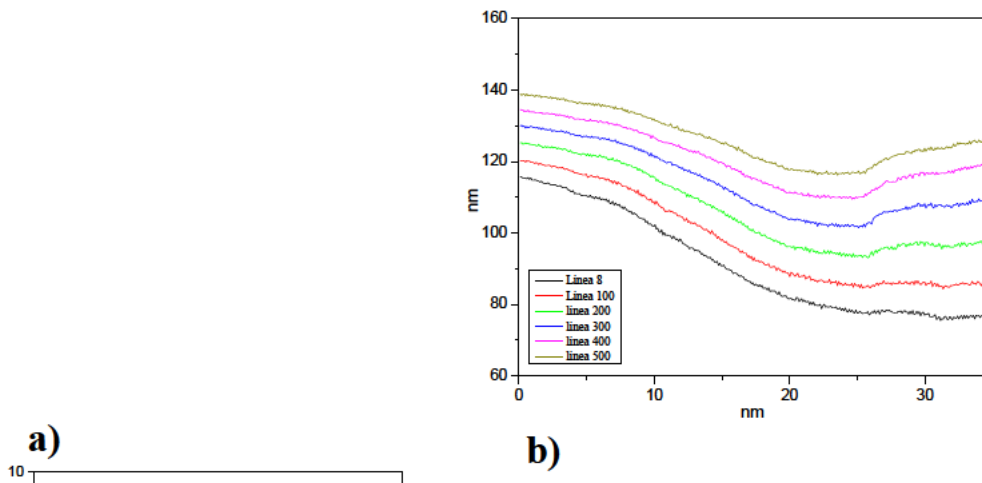


Figura V-15.- Representación de las imágenes obtenidas aplicando un voltaje de 0 a 60 voltios.

Una vez obtenida el cambio topográfico o de altura promedio para las seis líneas estudiadas para los voltajes aplicados se realizaron representaciones de voltaje frente a desplazamiento para finalmente realizar un ajuste lineal de los datos. Una vez hecho el ajuste de la pendiente se podría estimar el valor del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$ , como el que se muestra en la Figura V-16 para la muestra de PVDF-40BT-1CNT

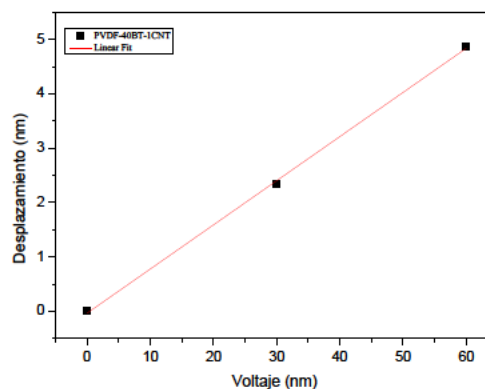


Figura V-16.- Respuesta piezoeléctrica obtenida para el PVDF-40BT-1CNT.

## CAPÍTULO V

En la Tabla V-5 se recopilan los datos del coeficiente piezoeléctrico ( $d_{33}$ ) de todas las muestras bajo estudio.

Tabla V-5.- Coeficiente piezoeléctrico ( $d_{33}$ ) para todas las muestras bajo estudio.

<b>Muestra</b>	<b><math>d_{33}</math> (Pico metros /voltio)</b>
PVDF	195,0±88,0
PVDF-1BT	33,0±9,0
PVDF-5BT	46,0±197,0
PVDF-10BT	38,0±8,0
PVDF-40BT	33,0±21,0
PVDF-0.1CNT	56,0±78,0
PVDF-0.5CNT	34,0±0.24,0
PVDF-1.0CNT	11,0±2,0
PVDF-3.0CNT	-
PVDF-40BT-0.1CNT	28,0±65,0
PVDF-40BT-0.5CNT	55,0±28,0
PVDF-40BT-1.0CNT	81,0±2,0
PVDF-40BT-3.0CNT	-

Se puede observar que, en general, al añadir partículas de titanato de bario la respuesta piezoeléctrica ante la aplicación de un voltaje es menor (menor contracción en el eje Z) comparado con el PVDF Puro. Por otro lado al añadir MWCNT se observó que para pequeñas cantidades (0.1 % en peso) ocurre un ligero aumento en la respuesta piezoeléctrica, sin embargo, a partir del 0.5 % dicha respuesta disminuye e incluso desaparece cuando el porcentaje es del 3%. Este resultado puede estar asociado simplemente a las grandes pérdidas eléctricas asociadas al pasar el umbral de percolación en relación a la cantidad de partículas conductoras. Finalmente, considerando el efecto combinado de la presencia de los dos tipos de partículas se observa un pequeño aumento de la respuesta piezoeléctrica, pero dicha respuesta desaparece cuando se añade el 3% en peso de MWCNT, resultado que otra vez se puede asociar a la conductividad del material por pasar el umbral de percolación. Se observó que en ninguno de los casos se alcanzan valores superiores a los del PVDF puro.

## CAPÍTULO V

### V.4. Conclusiones

Los resultados de DRX indican que la adición de BaTiO<sub>3</sub>, MWCNT, BaTiO<sub>3</sub> más MWCNT, no tienen influencia en el polimorfismo del PVDF, al menos con las composiciones estudiadas y bajo las condiciones de procesamiento utilizadas en este trabajo.

Los estudios eléctricos indican que la constante dieléctrica de los materiales compuestos aumenta en comparación con la película del PVDF puro sobre todo para el rango de frecuencia (de 1 Hz a  $1 \times 10^6$  Hz).

Además el efecto inducido por los MWCNT es más importante incluso es más fuerte para el 3% en peso de MWCNT. Este resultado debe ser debido al hecho que la concentración de BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT influye en la polarización resultante en los sistemas. Una posible explicación puede ser la polarización interfacial que debería tender a infinito por encima del umbral de percolación cuando las partículas conductoras son utilizadas como material de carga. También se observa que la permitividad dieléctrica de todas las muestras en estudio exhibe una fuerte dependencia de la frecuencia

Hay una disminución en el factor de pérdida cuando se introduce BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT en el PVDF siendo mejor el efecto cuando incrementa la concentración de partículas. Además el efecto de los MWCNT es más importante que el BaTiO<sub>3</sub>. Cuando ambas partículas están dentro de la matriz de PVDF se observa un efecto aditivo. Sin embargo, cuando la cantidad de MWCNT es lo suficientemente alta se observó un efecto opuesto siendo en gran medida el aumento de las pérdidas dieléctricas para un 3% en peso de MWCNT. Una posible explicación puede ser la influencia de la carga sobre la dinámica del polímero dificultando el movimiento de los transportadores de carga

El aumento de la pérdida dieléctrica con el contenido de relleno conductor puede ser atribuido a mejoras en las pérdidas óhmicas y de polarización. A altos contenidos de MWCNT (por encima del umbral de percolación), la cantidad para la disipación de las cargas nomadas es mayor. Además, un aumento en el contenido de relleno se asocia con la formación de una red conductora desarrollada (umbral de percolación) en la cual los electrones

## CAPÍTULO V

tienen mayores caminos libres para moverse en cada medio ciclo del campo alterno, de este modo disipando más energía eléctrica

Por lo tanto, la combinación de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  con pequeña cantidad de MWCNT seguramente por debajo del umbral de percolación puede aumentar altamente la permitividad relativa; disminuyendo las pérdidas dieléctricas sin comprometer otras propiedades como el rendimiento piezoeléctrico del PVDF puro. La adición de una tercera fase que permite mejorar la sinergia con bajas cargas de relleno cerámico parece ser la respuesta.

### Referencias

- [1] R. G. Jr, M. Cestari, y F. E. Bernardino, «Dielectric behaviour of thin films of  $\beta$ -PVDF/PZT and  $\beta$ -PVDF/BaTiO<sub>3</sub> composites», *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n.º 11, pp. 2925-2930, ene. 1996.
- [2] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, y Q. M. Zhang, «High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n.º 25, pp. 3804-3806, jun. 2000.
- [3] D. Olmos, J. M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Uniformly dispersed submicrometre BaTiO<sub>3</sub> particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties», *Polym. Test.*, vol. 31, n.º 8, pp. 1121-1130, dic. 2012.
- [4] Z.-M. Dang, Y. Shen, y C.-W. Nan, «Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n.º 25, pp. 4814-4816, dic. 2002.
- [5] Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, y C.-W. Nan, «Study on dielectric behavior of a three-phase CF/(PVDF + BaTiO<sub>3</sub>) composite», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 369, n.º 1-2, pp. 95-100, feb. 2003.
- [6] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, y J. Bai, «BaTiO<sub>3</sub>-carbon nanotube/polyvinylidene fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n.º 18, pp. 182905-182905-3, nov. 2008.
- [7] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, y G.-H. Hu, «Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n.º 4, pp. 660-723, may 2012.
- [8] H.-W. Choi, Y.-W. Heo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, H.-Y. Lee, E.-T. Park, y Y.-K. Chung, «Effects of BaTiO<sub>3</sub> on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub>/Ni/polymethyl methacrylate composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n.º 13, pp. 132910-132910-3, sep. 2006.
- [9] Y. Zhou, Y. Bai, K. Yu, Y. Kang, y H. Wang, «Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n.º 25, p. 252903, jun. 2013.

## CAPÍTULO V

- [10] A. B. da Silva, M. Arjmand, U. Sundararaj, y R. E. S. Bretas, «Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties», *Polymer*, vol. 55, n.º 1, pp. 226-234, ene. 2014.
- [11] C. Pecharroman y J. S. Moya, «Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold», *Adv. Mater.*, vol. 12, n.º 4, pp. 294-297, feb. 2000.
- [12] Z.-M. Dang, S.-H. Yao, J.-K. Yuan, y J. Bai, «Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO<sub>3</sub>-Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites», *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n.º 31, pp. 13204-13209, ago. 2010.
- [13] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [14] D. Olmos, F. Montero, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Structure and morphology of composites based on polyvinylidene fluoride filled with BaTiO<sub>3</sub> submicrometer particles: Effect of processing and filler content», *Polym. Compos.*, vol. 34, n.º 12, pp. 2094-2104, dic. 2013.
- [15] F. A. Sánchez, M. Redondo, y J. González-Benito, «Influence of BaTiO<sub>3</sub> submicrometric particles on the structure, morphology, and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n.º 8, p. n/a-n/a, feb. 2015.
- [16] E.-C. Chen y T.-M. Wu, «Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly(epsilon-caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n.º 6, pp. 1009-1015, jun. 2007.
- [17] J. Feng, J. Sui, W. Cai, J. Wan, A. N. Chakoli, y Z. Gao, «Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes-poly(l-lactide) composite», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, n.º 3, pp. 208-212, may 2008.
- [18] Y. Xu, W.-T. Zheng, W.-X. Yu, L.-G. Hua, Y.-J. Zhang, y Z.-D. Zhao, «Crystallization behavior and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites», *Chem Res Chin Univ*, vol. 26, pp. 491-495, 2010.



## CAPÍTULO V

- [19] Q. X. Chen y P. A. Payne, «Industrial applications of piezoelectric polymer transducers», *Meas. Sci. Technol.*, vol. 6, n.º 3, p. 249, mar. 1995.
- [20] R. Gregorio y R. C. Capitão, «Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride)», *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 2, pp. 299-306, ene. 2000.
- [21] R. Gregorio Jr. y D. S. Borges, «Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)», *Polymer*, vol. 49, n.º 18, pp. 4009-4016, ago. 2008.
- [22] J. Serrado Nunes, A. Wu, J. Gomes, V. Sencadas, P. M. Vilarinho, y S. Lanceros-Méndez, «Relationship between the microstructure and the microscopic piezoelectric response of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases of poly(vinylidene fluoride)», *Appl. Phys. A*, vol. 95, n.º 3, pp. 875-880, feb. 2009.
- [23] J. Gomes, J. S. Nunes, V. Sencadas, y S. Lanceros-Mendez, «Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)», *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, n.º 6, p. 065010, jun. 2010.
- [24] E. Grossman y I. Gouzman, «Space environment effects on polymers in low earth orbit», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 208, pp. 48-57, ago. 2003.
- [25] R. I. Gonzalez, S. H. Phillips, y G. B. Hoflund, «In situ atomic oxygen erosion study of fluoropolymer films using X-ray photoelectron spectroscopy», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, n.º 3, pp. 1977-1983, may 2004.
- [26] F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang, y Z. Wang, «Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film under uniaxial tension», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n.º 5, pp. 602-605, abr. 2009.
- [27] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, y C. L. Choy, «Pyroelectric or piezoelectric compensated ferroelectric composites», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n.º 19, pp. 2776-2778, may 2000.
- [28] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, y C. L. Choy, «Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 7, n.º 4, pp. 517-522, ago. 2000.

## CAPÍTULO V

- [29] T. Furukawa, K. Ishida, y E. Fukada, «Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics», *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n.º 7, pp. 4904-4912, jul. 1979.
- [30] B. Ploss, W.-Y. Ng, H. L.-W. Chan, B. Ploss, y C.-L. Choy, «Poling study of PZT/P(VDF–TrFE) composites», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, n.º 7, pp. 957-962, may 2001.
- [31] B.-H. Fan, J.-W. Zha, D. Wang, J. Zhao, y Z.-M. Dang, «Size-dependent low-frequency dielectric properties in the BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite films», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n.º 1, p. 012903, ene. 2012.
- [32] S. Satapathy, P. K. Gupta, y K. B. R. Varma, «Enhancement of nonvolatile polarization and pyroelectric sensitivity in lithium tantalate (LT)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) nanocomposite», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n.º 5, p. 055402, mar. 2009.
- [33] K. Yu, Y. Niu, Y. Bai, Y. Zhou, y H. Wang, «Poly(vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with significantly reduced energy loss by filling with core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n.º 10, p. 102903, mar. 2013.
- [34] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, y Y. Niu, «Enhanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n.º 3, p. 034105, ene. 2013.
- [35] T. Zhou, J.-W. Zha, R.-Y. Cui, B.-H. Fan, J.-K. Yuan, y Z.-M. Dang, «Improving Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n.º 7, pp. 2184-2188, jul. 2011.
- [36] J.-W. Zha, Z.-M. Dang, T. Yang, T. Zhou, H.-T. Song, y S.-T. Li, «Advanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene-fluoride nanocomposites with sandwich multi-layer structure», *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, n.º 4, pp. 1312-1317, ago. 2012.
- [37] A. C. Lopes, S. A. C. Carabineiro, M. F. R. Pereira, G. Botelho, y S. Lanceros-Mendez, «Nanoparticle size and concentration dependence of the electroactive phase content and electrical and optical properties of Ag/poly(vinylidene fluoride) composites»,

## CAPÍTULO V

- Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 14, n.º 9, pp. 1926-1933, jun. 2013.
- [38] H. H. Park, Y. Choi, D. J. Park, S. Y. Cho, Y. S. Yun, y H.-J. Jin, «Enhanced dielectric properties of electrospun titanium dioxide/polyvinylidene fluoride nanofibrous composites», *Fibers Polym.*, vol. 14, n.º 9, pp. 1521-1525, oct. 2013.
- [39] F. He, J. Fan, y S. Lau, «Thermal, mechanical, and dielectric properties of graphite reinforced poly(vinylidene fluoride) composites», *Polym. Test.*, vol. 27, n.º 8, pp. 964-970, dic. 2008.
- [40] Y. Zhang, S. Jiang, M. Fan, Y. Zeng, Y. Yu, y J. He, «Piezoelectric formation mechanisms and phase transformation of poly(vinylidene fluoride)/graphite nanosheets nanocomposites», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n.º 3, pp. 927-932, ago. 2012.
- [41] L. He, Q. Xu, C. Hua, y R. Song, «Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)», *Polym. Compos.*, vol. 31, n.º 5, pp. 921-927, may 2010.
- [42] L. He, J. Sun, X. Zheng, Q. Xu, y R. Song, «Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 4, pp. 1905-1913, feb. 2011.
- [43] L. He, X. Zheng, y Q. Xu, «Modification of Carbon Nanotubes Using Poly(vinylidene fluoride) with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide: The Impact of Solvent», *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n.º 16, pp. 5257-5262, abr. 2010.
- [44] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, y J. W. Perry, «Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength», *Adv. Mater.*, vol. 19, n.º 7, pp. 1001-1005, abr. 2007.
- [45] M. J. Yang y Y. Dan, «Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, n.º 3, pp. 243-250, dic. 2005.
- [46] B. J. Ash, R. W. Siegel, y L. S. Schadler, «Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites», *Macromolecules*, vol. 37, n.º 4, pp. 1358-1369, feb. 2004.
- [47] D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, y G. P. Karayannidis, «Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub>

## CAPÍTULO V

- nanocomposites prepared by melt mixing», *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n.º 9, pp. 1965-1978, sep. 2005.
- [48] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, y J. Varlet, «Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6», *Polymer*, vol. 42, n.º 21, pp. 8759-8768, oct. 2001.
- [49] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, y J. González-Benito, «Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n.º 2, pp. 318-324, abr. 2007.
- [50] R. Serra-Gomez, «Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1549-1556, sep. 2012.
- [51] D. Olmos, E. Rodriguez-Gutierrez, y J. Gonzalez-Benito, «Polymer structure and morphology of low density polyethylene filled with silica nanoparticles», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 11, pp. 2009-2021, nov. 2012.
- [52] Y. Rosenberg, A. Siegmann, M. Narkis, y S. Shkolnik, «The sol/gel contribution to the behavior of  $\gamma$ -irradiated poly(vinylidene fluoride)», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, n.º 3, pp. 535-541, ago. 1991.
- [53] B. K. P. Scaife, «Principles of dielectrics», *Oxford University Press*, 01-ene-1989.
- [54] Von Hippel A.R, *Dielectric Materials and applications*, Massachusetts Institute of Technology. 1966.
- [55] S. K. Tripathi, A. Gupta, y M. Kumari, «Studies on electrical conductivity and dielectric behaviour of PVdF–HFP–PMMA–NaI polymer blend electrolyte», *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35, n.º 6, pp. 969-975, dic. 2012.
- [56] Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics. 1983.
- [57] J. D. Hoffman, «Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, Wiley, New York, 1967. pp. 617. \$25.00», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, n.º 2, pp. 397-397, feb. 1969.

## CAPÍTULO V

- [58] Y.-L. Liu, Y. Li, J.-T. Xu, y Z.-Q. Fan, «Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride)», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n.º 6, pp. 1759-1768, jun. 2010.
- [59] P. Martins, C. M. Costa, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, J. M. Barandiaran, y J. Gutierrez, «Dielectric and magnetic properties of ferrite/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, n.º 3, pp. 698-705, ene. 2012.
- [60] B. S. Ince-Gunduz, R. Alpern, D. Amare, J. Crawford, B. Dolan, S. Jones, R. Kobylarz, M. Reveley, y P. Cebe, «Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 1. Melt-crystallization at high supercooling», *Polymer*, vol. 51, n.º 6, pp. 1485-1493, mar. 2010.
- [61] X.-G. Tang, M. Hou, J. Zou, R. Truss, M. Yang, y Z. Zhu, «Toughening and reinforcement of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with “bud-branched” nanotubes», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, n.º 2, pp. 263-268, ene. 2012.
- [62] S. Ramasundaram, S. Yoon, K. J. Kim, y C. Park, «Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)/organically modified silicate nanocomposites», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, n.º 20, pp. 2173-2187, oct. 2008.
- [63] F.-C. Chiu, «Comparisons of phase morphology and physical properties of PVDF nanocomposites filled with organoclay and/or multi-walled carbon nanotubes», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, n.º 2, pp. 681-692, ene. 2014.
- [64] S. M. Hong y S. S. Hwang, «Physical Properties of Thin PVDF/MWNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) Composite Films by Melt Blending», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n.º 9, pp. 4860-4863, sep. 2008.
- [65] M. Benz y W. B. Euler, «Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, n.º 4, pp. 1093-1100, jul. 2003.

## CAPÍTULO V

- [66] Dieter Schmeisser, Karsten Henkel, y Dipankar Mandal, «Comment on “Preparation and Characterization of Silver \_ Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites: Formation of Piezoelectric Polymorph of Poly(vinylidene fluoride)”», *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, pp. 10567-10569, 2011.
- [67] A. Mandal y A. K. Nandi, «Ionic Liquid Integrated Multiwalled Carbon Nanotube in a Poly(vinylidene fluoride) Matrix: Formation of a Piezoelectric  $\beta$ -Polymorph with Significant Reinforcement and Conductivity Improvement», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n.º 3, pp. 747-760, feb. 2013.
- [68] Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, y C. P. Wong, «A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory», *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 23, n.º 4, pp. 680-683, dic. 2000.
- [69] C.-W. Nan, «Physics of inhomogeneous inorganic materials», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 37, n.º 1, pp. 1-116, 1993.
- [70] C. W. Nan, M. Li, y J. H. Huang, «Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth\char21{}iron alloys and ferroelectric polymers», *Phys. Rev. B*, vol. 63, n.º 14, p. 144415, mar. 2001.
- [71] S.-H. Wang, Y. Wan, B. Sun, L.-Z. Liu, y W. Xu, «Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n.º 1, pp. 1-7, sep. 2014.
- [72] L. Li, M. Zhang, y W. Ruan, «Studies on synergistic effect of CNT and CB nanoparticles on PVDF», *Polym. Compos.*, p. n/a-n/a, jul. 2014.
- [73] L. Wang y Z.-M. Dang, «Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n.º 4, p. 042903, jul. 2005.
- [74] C. Dalton, «Rapid determination of parasite viability using AC electrokinetic techniques.», Ph.D., University of Wales, Bangor, 2002.
- [75] T. W. Dakin, «Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric», *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 22, n.º 5, pp. 11-28, sep. 2006.

## CAPÍTULO V

- [76] R. H. Cruz-Estrada y M. J. Folkes, «Structure formation and modelling of the electrical conductivity in SBS-polyaniline blends Part I Percolation theory approach», *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, n.º 18, pp. 1427-1429, sep. 2002.
- [77] M.-J. Jiang, Z.-M. Dang, M. Bozlar, F. Miomandre, y J. Bai, «Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites», *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n.º 8, p. 084902, oct. 2009.
- [78] M. y. f. Elzayat, S. El-Sayed, H. m. Osman, y M. Amin, «X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of a BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 52, n.º 9, pp. 1945-1950, sep. 2012.
- [79] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, y U. Sundararaj, «Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites», *Carbon*, vol. 50, n.º 14, pp. 5126-5134, nov. 2012.
- [80] P. a. M. Steeman y J. van Turnhout, «Dielectric Properties of Inhomogeneous Media», en *Broadband Dielectric Spectroscopy*, P. D. F. Kremer y P.-D. D. A. Schönhal, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 495-522.





**CAPÍTULO VI. Análisis morfológico por microscopia de fuerza atómica (AFM) de polifluoruro de vinilideno (PVDF) bajo la influencia de nanopartículas de Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y Nanotubos de Carbono (CNT).**

**Resumen**

Se ha investigado la morfología del poly(fluoruro de vinilideno) bajo la influencia de la presencia de partículas submicrométricas de  $\text{BaTiO}_3$ , de nanotubos de carbono y de ambos a la vez. En todos los casos la morfología obtenida procedió de un proceso de cristalización controlado mediante un programa de temperaturas concreto en el que inicialmente se realizó un borrado de la historia térmica de los materiales fundiendo el polímero completamente a  $210\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos para posteriormente realizar una cristalización enfriando los materiales hasta  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las esferulitas son detalles morfológicos muy importantes en polímeros semicristalinos. El microscopio óptico de luz polarizada suele ser una herramienta muy poderosa para observar morfologías esferulíticas en polímeros semicristalinos y sus correspondientes materiales compuestos, sin embargo, esta técnica no es capaz de resolver esferulitas con tamaños promedios menores de  $5\text{ }\mu\text{m}$ , tampoco es capaz de visualizar las lamelas que dan lugar a las esferulitas, pues estas suelen tener espesores menores de  $30\text{ nm}$  y tampoco se puede utilizar para observar muestras opacas. En este trabajo se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica, AFM, para investigar el efecto de la presencia de nanopartículas ( $\text{BaTiO}_3$  y CNT) en la textura esferulítica, espesor lamelar y su dispersión del PVDF. Se encontró que la textura esferulítica para los materiales compuestos de PVDF y CNT a medida que la cantidad de nanotubos de carbono aumento las esferulitas de estructura radial abierta (A) se hicieron más dominantes. Además, en términos generales se observó que a medida que la cantidad de nanotubos aumenta el tamaño medio de las esferulitas disminuye y son más heterogéneas. Este resultado estaría de acuerdo con un efecto nucleante ejercido por la presencia de los CNT.

Para materiales compuestos de PVDF rellenos con diferentes cantidades de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ , las esferulitas de estructura cerrada (B) van desapareciendo a medida que aumenta la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$  y las de

## CAPÍTULO VI.

estructura intermedia (C) se hacen indistinguibles de las de estructura radial abierta (A)

Para los materiales nanocompuestos de PVDF con una cantidad fija de  $\text{BaTiO}_3$  y cantidades variables de CNT en todos los casos se observaron los tres tipos de esferulitas encontradas en el PVDF puro de estructura radial abierta (A), estructura cerrada (B) y estructura intermedia (C) aunque en distinta proporción; el efecto nucleante ejercido por las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  se ve compensado por la presencia de CNT.

Por otra parte, la incorporación de las nanopartículas facilita el crecimiento de las lamelas pero disminuye el tamaño de las esferulitas. Al realizar un análisis estadístico donde se represento la distribución de los espesores lamelares para los tres tipos de esferulitas encontrados en los materiales de PVDF –CNT se observo que en general se encuentran esferulitas radial abierta (A) muestran en promedio mayores espesores lamelares lo que podría estar asociado a un crecimiento cristalino más lento. No obstante, a medida que el contenido de CNT aumenta el espesor lamelar tiende a aumentar y a igualarse en ambos tipos de esferulitas.

Las distribuciones de los espesores lamelares de las esferulitas con estructura radial abierta y cerrada (A, B) encontradas en los materiales compuestos de matriz de PVDF en función de la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  se observo en primer lugar que la adición de una pequeña cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  hace que el lamelar aumente considerablemente, mucho más que en el caso de añadir CNT. Por otro lado, el espesor lamelar sigue creciendo con el contenido de  $\text{BaTiO}_3$  al menos hasta una cantidad del 40% en peso y tiende a igualarse en ambos tipos de esferulitas radial abierta y estructura cerrada (A y B), todo esto indica un efecto nucleante en este caso de las partículas submicrométricas del  $\text{BaTiO}_3$  que hacen que las esferulitas se generen más rápidamente y cada vez más parecidas.

Las distribuciones de espesores lamelares de las esferulitas encontradas en los materiales compuestos de matriz de PVDF para una cantidad fija de  $\text{BaTiO}_3$  (40% en peso) en función de la cantidad de CNT, se realizaron para las esferulitas de estructura radial abierta(A) y estructura cerrada (B) por ser las más importantes. La primera observación importante es que la adición de una pequeña cantidad de partículas de CNT hace que el espesor lamelar aumente. Además la anchura de las distribuciones se va haciendo mayor a medida que aumenta en contenido en CNT lo que indicaría una

## CAPÍTULO VI.

mayor heterogeneidad en relación a los cristales de PVDF. Todos estos resultados corroboran lo predicho cuando se realizaron otros estudios de caracterización como el del comportamiento térmico estudiado por DSC

La difracción de rayos X se empleó para determinar la estructura cristalina del PVDF en función de la presencia de las nanopartículas consideradas. En ninguno de los casos las partículas añadidas modifican los parámetros de la celda unidad del PVDF. Finalmente se realizó una correlación con los resultados obtenidos por DSC con objeto de encontrar relaciones entre morfología y propiedades térmicas.

### VI.1. Introducción

Los polímeros semicristalinos como el polifluoruro de vinilideno suelen estar formados por esferulitas rodeadas de regiones amorfas [1, 2]. La morfología esferulítica puede influir de manera significativa la propiedades mecánicas [3], térmicas [4], eléctricas [5] y ópticas de los polímeros. La incorporación de rellenos puede dar lugar a cambios en el grado de cristalización [6, 7], velocidad de cristalización [8, 9], espesor lamelar y su distribución [10, 11], temperaturas de fusión y cristalización [6, 12], estructura supramolecular y fases cristalinas [13– 15], que podrían ser posteriormente las causantes de los cambios mencionados anteriormente de las propiedades de los polímeros. La naturaleza esferulítica (laminillas formadas por cristalitos de cadena plegada y regiones amorfas interlaminares que mantienen las láminas juntas en el interior del polímero, esferulitas de diámetros de unos  $10^{-5}$  m con dimensiones laterales de una lamela del orden de  $10\text{-}20^{-6}$  m y espesores de tan solo  $10 \times 10^{-9}$  m) indica que rellenos con diferentes tamaños (nanométricos y micrométricos) pueden tener diferentes efectos sobre la estructura cristalina de los polímeros semicristalinos.

En el capítulo V se estudiaron por DSC los procesos de cristalización y fusión de PVDF puro y materiales nanocompuestos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/CNT. Se observaron dos efectos: El primer efecto se puede atribuir a un efecto de nucleación de las cargas de BaTiO<sub>3</sub> y MWCNT en la cristalización del PVDF. El segundo debe estar asociado a una distribución estrecha de tamaños de cristalitos que en realidad debería ser dependiente

## CAPÍTULO VI.

en la nucleación mediante la aceleración del proceso de cristalización. En el caso de la adición de los MWCNT el efecto es más importante en función de la carga de relleno ya que solo con una composición de 3% en peso se obtienen cambios similares en la  $T_c$  y  $H_w$  que cuando se añade 40% en peso de  $BaTiO_3$ . Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta que los cambios observados en el proceso de cristalización del PVDF son más debido a la superficie de las nanopartículas que a su naturaleza. Por tanto, aunque algunos cambios en el comportamiento térmico pueden ocurrir debido a variaciones en el tamaño de los cristalitos (lamelas) o en la manera de agregarse para dar lugar a las esferulitas, no hay importantes variaciones en el grado de cristalinidad en función de la composición en los materiales nanocompuestos bajo estudio.

Sin embargo, no se puede llegar a conclusiones fidedignas a no ser que se realice un estudio morfológico en profundidad, desde el tamaño y forma de las esferulitas, pasando por el espesor de las lamelas, su distribución hasta conocer su densidad de agregación. Algunos de estos aspectos morfológicos no se pueden visualizar mediante microscopía óptica en general y polarizada en particular debido a sus pequeños tamaños. Además, algunos materiales nanocompuestos son opacos debido a las propias propiedades ópticas de las nanocargas empleadas siendo completamente imposible estudiarlos por microscopía óptica de transmisión.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método efectivo para visualizar con alta resolución la morfología del PVDF[12]. Además, por AFM se pueden observar estructuras superficiales reales a través de una observación topográfica sin necesidad de realizar ningún tratamiento especial a las muestras para su correcta inspección como así sería necesario en microscopía electrónica en general.

En este trabajo se discute la influencia de la presencia de partículas submicrométricas y nanotubos de carbono sobre la morfología de PVDF en los correspondientes materiales nanocompuestos. Es decir, forma, tamaño y distribución de esferulitas y espesor, distribución, modo de agregación y densidad de lamelas. Para conseguir lo anterior, se prepararon materiales nanocompuestos en forma de films a partir de la mezcla de PVDF,  $BaTiO_3$  y CNT en distintas proporciones. Después de realizar un borrado de la

## CAPÍTULO VI.

historia térmica y sus superficies fueron inspeccionadas. Después de ser sometidos todos los materiales al mismo tratamiento térmico la topografía superficial fue inspeccionada por microscopía de fuerza atómica para finalmente realizar el correspondiente análisis morfológico de las imágenes obtenidas.

### **VI.2. Parte experimental**

#### VI.2.1. Materiales

Se ha empleado Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) como matriz polimérica, (suministrado por Sigma-Aldrich;  $M_n \sim 10,700$ ;  $M_w \sim 27,500$  g/mol y densidad  $1.78 \text{ g/cm}^3$ ). Como materiales de relleno se utilizó: i) nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNT, adquiridos de Sigma-Aldrich (con más de un 95 % en peso en contenido de carbono, diámetros comprendidos entre 6 y 9 nm, longitud aproximada de  $5 \mu\text{m}$  y densidad  $2.5 \text{ g/cm}^3$ ) y ii) partículas submicrométricas de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) con estructura tetragonal, punto de Curie  $128 \text{ }^\circ\text{C}$  [16], diámetro medio de 200 nm, 99,9% de pureza y densidad de  $6.02 \text{ g/cm}^3$  (suministradas por la empresa Nanostructured and amorphous materials). Ninguna de las partículas utilizadas para los rellenos fueron sometidas a tratamientos previos especiales.

#### VI.2.2. Preparación de las muestras

Se prepararon diferentes mezclas de PVDF,  $\text{BaTiO}_3$  y CNT. En la Tabla VI-1 se recogen los códigos de las muestras preparadas junto la cantidad relativa de cada componente.

## CAPÍTULO VI.

Tabla VI-1.- Códigos para las muestras preparadas y la cantidad relativa de cada componente en los distintos materiales.

<b>Muestra</b>	<b>PVDF (% wt)</b>	<b>BaTiO<sub>3</sub> (% wt)</b>	<b>CNT (% wt)</b>
PVDF	100	0,0	0,0
PVDF-1BT	99,0	1,0	0,0
PVDF-5BT	95,0	5,0	0,0
PVDF-10BT	90,0	10,0	0,0
PVDF-40BT	60,0	40,0	0,0
PVDF-0.1CNT	99,9	0,0	0,1
PVDF-0.5CNT	99,5	0,0	0,5
PVDF-1.0CNT	99,0	0,0	1,0
PVDF-3.0CNT	97,0	0,0	3,0
PVDF-40BT-0.1CNT	59,9	40,0	0,1
PVDF-40BT-0.5CNT	59,5	40,0	0,5
PVDF-40BT-1.0CNT	59,0	40,0	1,0
PVDF-40BT-3.0CNT	57,0	40,0	3,0

Para preparar películas de los materiales nanocompuestos ternarios se siguió un proceso de varios pasos:

- i) Se trituró grana de PVDF tal como se indica en el capítulo III.
- ii) El PVDF triturado se mezcló después con partículas submicrométricas de BaTiO<sub>3</sub> y CNT en diferentes proporciones (ver Tabla VI-1) utilizando molienda de bolas de alta energía, HEBM. La molienda se llevó en un molino mezclador MM400 de la marca comercial RETSCH tal y como se indica en el capítulo III
- iii) Se utilizó una prensa de platos calientes de la marca Fontijne PressesTPB374 para procesar los polvos en forma de película obteniendo espesores ~110  $\mu\text{m}$  (los espesores de las películas delgadas se midieron utilizando un medidor de espesor Easy-Check FN de NEURTEK Instruments con una precisión de  $\pm 1\mu\text{m}$ ). El proceso seguido es el mismo descrito en el capítulo III.

## CAPÍTULO VI.

### VI.2.3. Técnicas de análisis y caracterización

Mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, se estudiaron los procesos de fusión y cristalización del PVDF. Los experimentos se realizaron en el modo dinámico (en función de la temperatura) en un Mettler Toledo 822e bajo atmósfera de nitrógeno. Para borrar la historia térmica de las muestras (4-6mg) primero se calentaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 25°C hasta 210°C manteniendo esta temperatura durante 15 minutos. Después de eso, el proceso de cristalización se llevó a cabo mediante un enfriamiento desde 210°C hasta 25°C a 10°C/min manteniendo la temperatura de 25°C durante 5 min. Por último se calentaron las muestras desde 25°C hasta 210°C a 10°C/min manteniendo la temperatura durante 5 minutos para estudiar el proceso de fusión (en este caso todas las muestras ya con la misma historia térmica).

En algunos casos después del proceso de cristalización controlado las muestras fueron extraídas de las cápsulas de DSC para realizar la correspondiente observación por microscopía de fuerza atómica de la superficie generada. Las muestras tal y como salen del DSC se pegan sobre un porta circular de AFM utilizando cinta adhesiva de doble cara.

Las imágenes de AFM se obtuvieron en condiciones normales a una temperatura de 25°C utilizando un microscopio de barrido con sonda (microscopía de fuerza atómica) Nanoscope IVA (Digital Instruments) trabajando en el modo de contacto intermitente o “tapping” con puntas de silicio con una constante de fuerza de 42 N/m. En todos los casos se recogieron imágenes topográficas (de alturas), de fase y de amplitud realizando los barridos a velocidades inferiores a 0.8 Hz en el aire.

### VI.3. Resultados y discusión

La Figura VI-1 muestra una imagen de alturas de  $50 \times 50 \mu\text{m}$  de la muestra de PVDF puro. Se puede observar una morfología completamente esferulítica de esferulitas bien definidas con diámetros comprendidos entre  $10 \mu\text{m}$  y  $30 \mu\text{m}$ . Además se pueden apreciar al menos tres tipos de esferulitas: aquellas para las que claramente se observa una estructura radial (véanse regiones A y C) y esferulitas con forma de esponja marina,

## CAPÍTULO VI.

sin mostrar la estructura radial (veáanse regiones B). Para más claridad en relación a las regiones anteriormente descritas la Figura VI-2 muestra una imagen de AFM obtenida a partir de la representación de la amplitud de oscilación de la punta).



0.0

Figura VI-1.- Imagen de alturas de  $50 \times 50 \mu\text{m}$  de la muestra de PVDF puro.





Figura VI-2.- Imagen de AFM obtenida a partir de la representación de la amplitud de oscilación de la punta para la muestra de PVDF puro.

No obstante para distinguir con más claridad las diferencias microestructurales entre las tres regiones mencionadas o los tres tipos de esferulitas descritos a continuación se muestran imágenes obtenidas por AFM a menos aumentos. En la Figura VI-3 se muestran imágenes de alturas y de amplitud de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  en las que se pueden observar las regiones A (Figuras VI-3 a y b), B (Figuras VI-3 c y d) y C (Figuras VI-3 a y b). Las esferulitas asociadas a las regiones A presentan una estructura radial arborescente para las que las lamelas parecen agruparse de manera entrelazada o apilada en forma de haces lamelares (Figura VI-4 correspondiente al detalle asociado al recuadro blanco de la Figura VI-3 a).

## CAPÍTULO VI.

Yoshifumi Okabe describió una morfología similar para mezclas de PVDF con PMMA [2]. Sin embargo, en aquel caso se comenta que los espacios entre los haces de lamellas constituyen las regiones ocupadas por PMMA. Teniendo en cuenta que en el PVDF puro se observan las mismas características morfológicas (Figuras VI-3 a, b y Figura VI-4) cabría preguntarse ahora si realmente los detalles microestructurales observados por Okabe se debieron simplemente al tipo de desarrollo o crecimiento esferulítico acaecido y no a la propia presencia de PMMA.

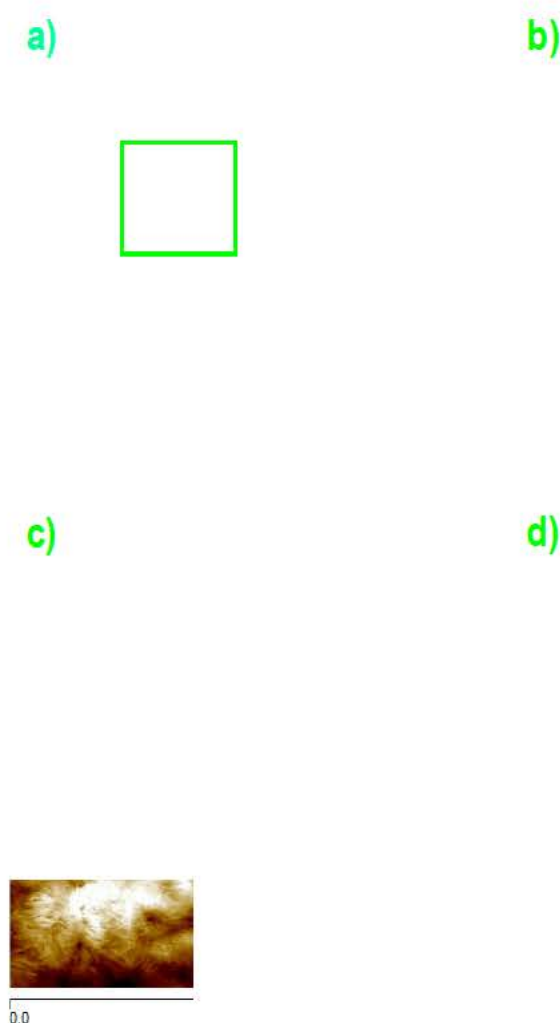


Figura VI-3.- Imágenes de alturas y de amplitud de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  en las que se pueden observar las regiones A (Figuras VI-3 a y b), B (Figuras VI- 3 c y d) y C (Figuras VI-3 a y b)

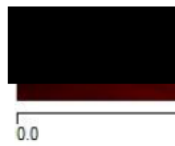


Figura VI-4.- Detalles asociados al recuadro blanco de la Figura VI- 3 a correspondiente a las regiones A (Figuras VI-1 y VI-2).

En la Figura VI-5 se muestran detalles asociados al recuadro verde de la Figura VI-3 a correspondiente a las regiones B (Figuras VI-1 y VI-2). Se puede observar una microestructura más densa en la que las lamelas no parecen apilarse en forma de haces sino que lo hacen sin seguir un camino predeterminado desde el origen de la esferulita para formar una superficie similar a la de un “pompón de animación”. No obstante, también se observan agujeros o regiones de menor densidad lamelar cuyo origen es bastante incierto hasta el momento.



Figura VI-5.- Detalles asociados al recuadro verde de la Figura VI-3 a correspondiente a las regiones B (Figuras 1 y 2).

Yoshifumi Okabe y colaboradores[2] también encontraron agujeros en las esferulitas de PVDF que ellos denominaron “esferulitas compactas”. Sin embargo, otra vez asociaron esas peculiaridades microestructurales a “pequeños bolsillos amorfos de PMMA excluido”. Realmente es una explicación nada convincente o al menos difícil de visualizar pues como se ve en los resultados experimentales del presente trabajo estos huecos también se observan pero en este caso sin PMMA.

Finalmente la Figura VI-6 muestra imágenes de alturas y amplitud del detalle correspondiente al recuadro blanco en la Figura VI-3 c asociado a regiones de tipo B (Figuras VI-1 y VI-2).



Figura VI-6.- Imágenes de alturas y amplitud del detalle correspondiente al recuadro blanco en la Figura VI- 3 c asociado a regiones de tipo B (Figuras VI-1 y VI-2).

En este caso también se encuentra una estructura radial arborescente aunque parece que las lamelas se encuentran más compactamente empaquetadas o sin formar con tanta claridad los haces lamelares observados en las esferulitas correspondientes a las regiones de tipo A. En la Figura VI-7 se muestran imágenes con más detalles asociados a las esferulitas de las regiones de tipo C. Aquí también se observa algo parecido a los agujeros que presentaban las esferulitas de las regiones de tipo B. Por tanto, todos estos resultados apuntan a que existen tres tipos de esferulitas: Esferulitas A (asociadas a las regiones de tipo A en las Figuras VI-1 y VI-2) con estructura radial abierta; esferulitas B (asociadas a las regiones de tipo B en las Figuras VI-1 y VI-2) con estructura cerrada y esferulitas C (asociadas a las regiones de tipo C en las Figuras VI-1 y VI-2) con estructura intermedia a las de las esferulitas A y B.



Figura VI-7.- Imágenes con más aumentos asociadas a las esferulitas de las regiones de tipo C.

Teniendo en cuenta que la microestructura puede afectar a las propiedades finales de los materiales bajo estudio parece evidente la necesidad de estudiar las variaciones microestructurales observadas en el PVDF en función de la incorporación de nanopartículas a la matriz de PVDF.

A continuación se mostrarán los detalles morfológicos más importantes en función de la cantidad de nanotubos de carbono añadidos. En la Figura VI-8 se muestran imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con diferentes cantidades de CNT. En todos los casos se observan los tres tipos de esferulitas encontradas en el PVDF puro de tipo A, B y C aunque en distinta proporción. A medida que la cantidad de nanotubos de carbono aumenta las esferulitas de tipo A se van haciendo más dominantes.



## CAPÍTULO VI.

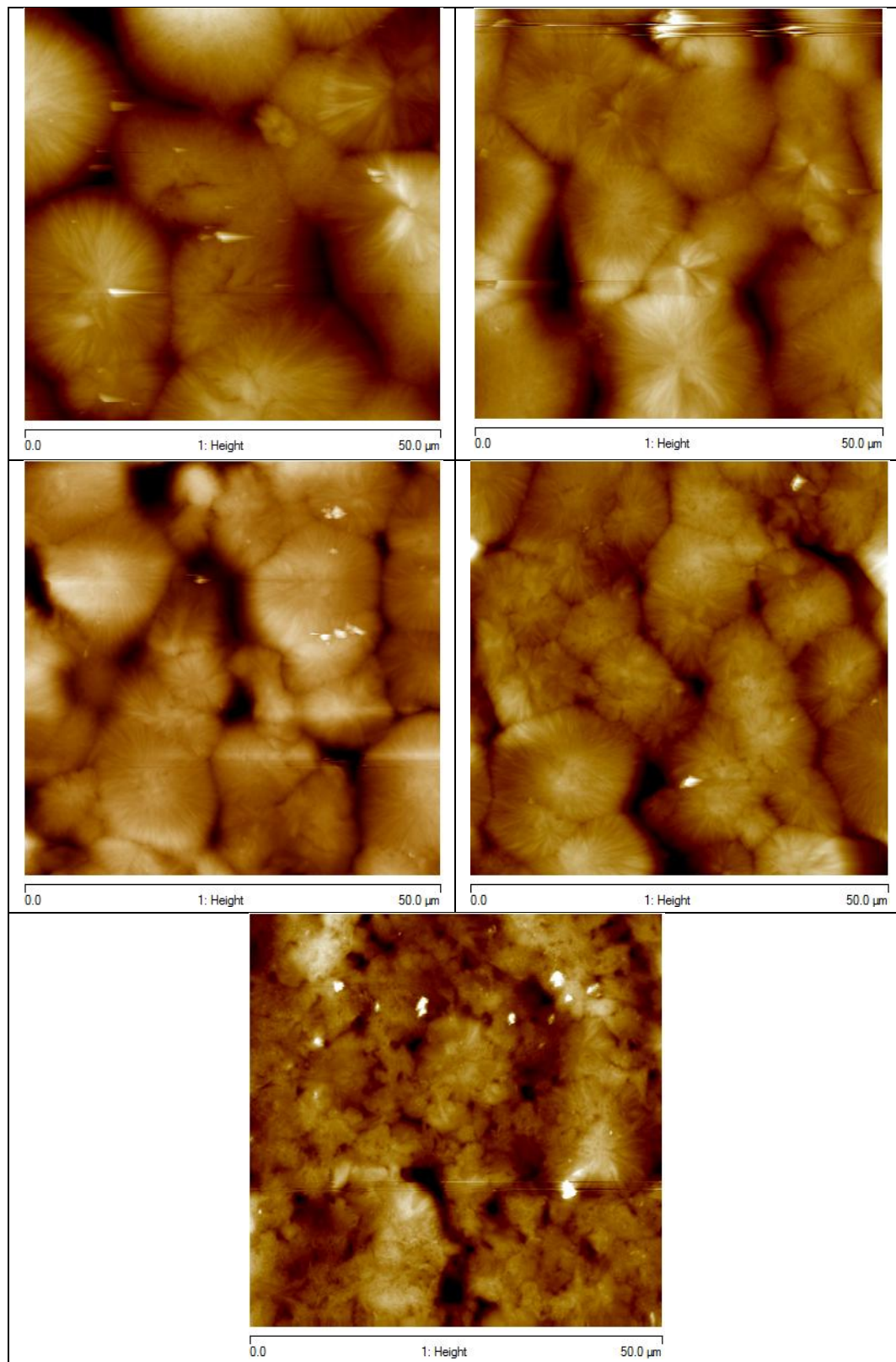


Figura VI-8.- imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con diferentes cantidades de CNT.

## CAPÍTULO VI.

Además, en términos generales se puede observar que a medida que la cantidad de nanotubos aumenta el tamaño medio de las esferulitas disminuye y son más heterogéneas. Este resultado estaría de acuerdo con un efecto nucleante ejercido por la presencia de los CNT. De hecho, los resultados obtenidos por DSC asociados al enfriamiento apuntan en ese mismo sentido (véase Capítulo V). Si el número de núcleos de cristalización aumenta, por un lado la cristalización comienza antes y, por otro, es posible que en su crecimiento distintas esferulitas se encuentren evitando su crecimiento mutuo en el tiempo.

Por otro lado, a escala menor se podría hacer una comparación entre los espesores lamelares pues el tamaño de los cristales suele estar directamente relacionado con propiedades importantes de los polímeros semicristalinos como por ejemplo la temperatura de fusión[17]. Para ello se realizó un análisis de varias secciones de las imágenes para tomar los espesores de varias lamelas y finalmente obtener una distribución de espesores. En la Figura VI-9 se muestra el procedimiento a seguir para realizar el análisis. De la imagen de topografía se escogieron tantas secciones como fueron necesarias para realizar 40 medidas de espesores lamelares tal y como se muestra en el gráfico de la derecha de la Figura VI-9.

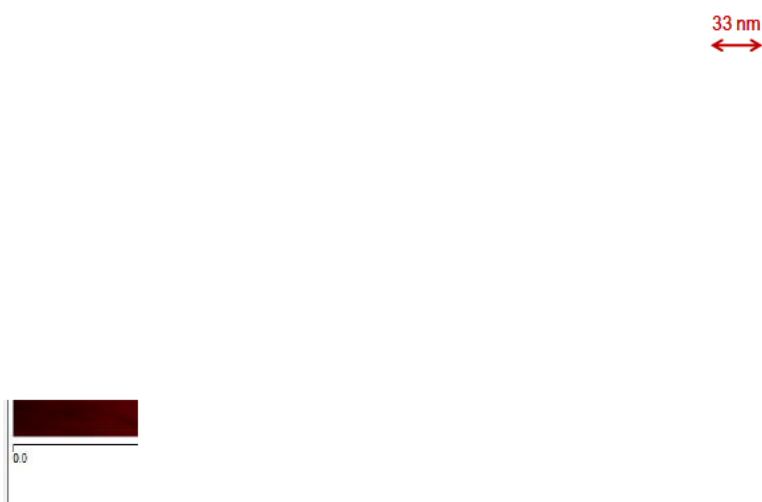


Figura VI-9.- Análisis de imagen de alturas para la obtención de espesores lamelares.



## CAPÍTULO VI.

Este número de medidas permite realizar un análisis estadístico fiable para finalmente representar las distribuciones de espesores lamelares como los de la Figura VI-10. Estos análisis se realizaron para los tres tipos de esferulitas observados. Con objeto de visualizar mejor en algunos casos el valor de máxima frecuencia de espesor lamelar así como la heterogeneidad de espesores o anchura de las distribuciones, se han añadido los mejores ajustes a una gaussiana (curva azul sobre los gráficos de barras).

En general se encuentra que las esferulitas de tipo A muestran en promedio mayores espesores lamelares lo que podría estar asociado a un crecimiento cristalino más lento. En cierto modo esto testaría de acuerdo con el aspecto inacabado de las esferulitas. No obstante, a medida que el contenido de CNT aumenta el espesor lamelar tiende a aumentar y a igualarse en ambos tipos de esferulitas. Si se observa detenidamente las imágenes de la Figura VI-8 se puede ver que a medida que aumenta la cantidad de CNT cada vez es más difícil distinguir entre las esferulitas de tipo A con las de tipo B. Este resultado de nuevo apunta al efecto nucleante de los CNT que hacen que las esferulitas se generen más rápidamente y cada vez más parecidas. Este argumento aparentemente estaría en desacuerdo con espesores lamelares cada vez mayores y por tanto crecimiento más lento de cristales, pero no es así. Una aparición más rápida de gérmenes o núcleos de cristalización necesariamente no implica crecimiento más rápido de cristales. De hecho, los estudios cinéticos realizados en el capítulo II indican que precisamente el efecto nucleante va parejo con una posterior cristalización más lenta lo que estaría de acuerdo con los resultados morfológicos observados (Figura VI-10)

## CAPÍTULO VI.

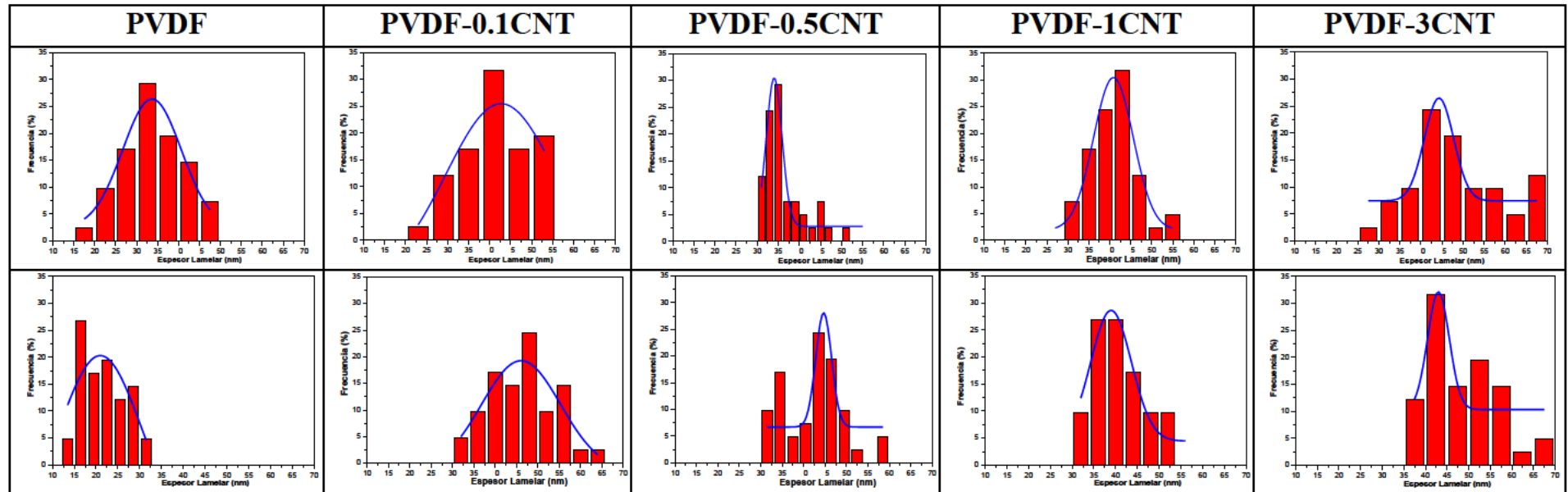


Figura VI-10.- Representaciones de distribuciones de espesores lamelares para las esferulitas de tipo A (parte superior) y B (parte inferior) de los materiales nanocompuestos con distintas cantidades de CNT.

## CAPÍTULO VI.

En la Figura VI-11 se muestran imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con diferentes cantidades de partículas de  $\text{BaTiO}_3$ . En todos los casos se observan los tres tipos de esferulitas encontradas en el PVDF puro de tipo A, B y C aunque en distinta proporción. Las de tipo B van desapareciendo a medida que aumenta la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$  y las de tipo C se hacen indistinguibles de las de tipo A.

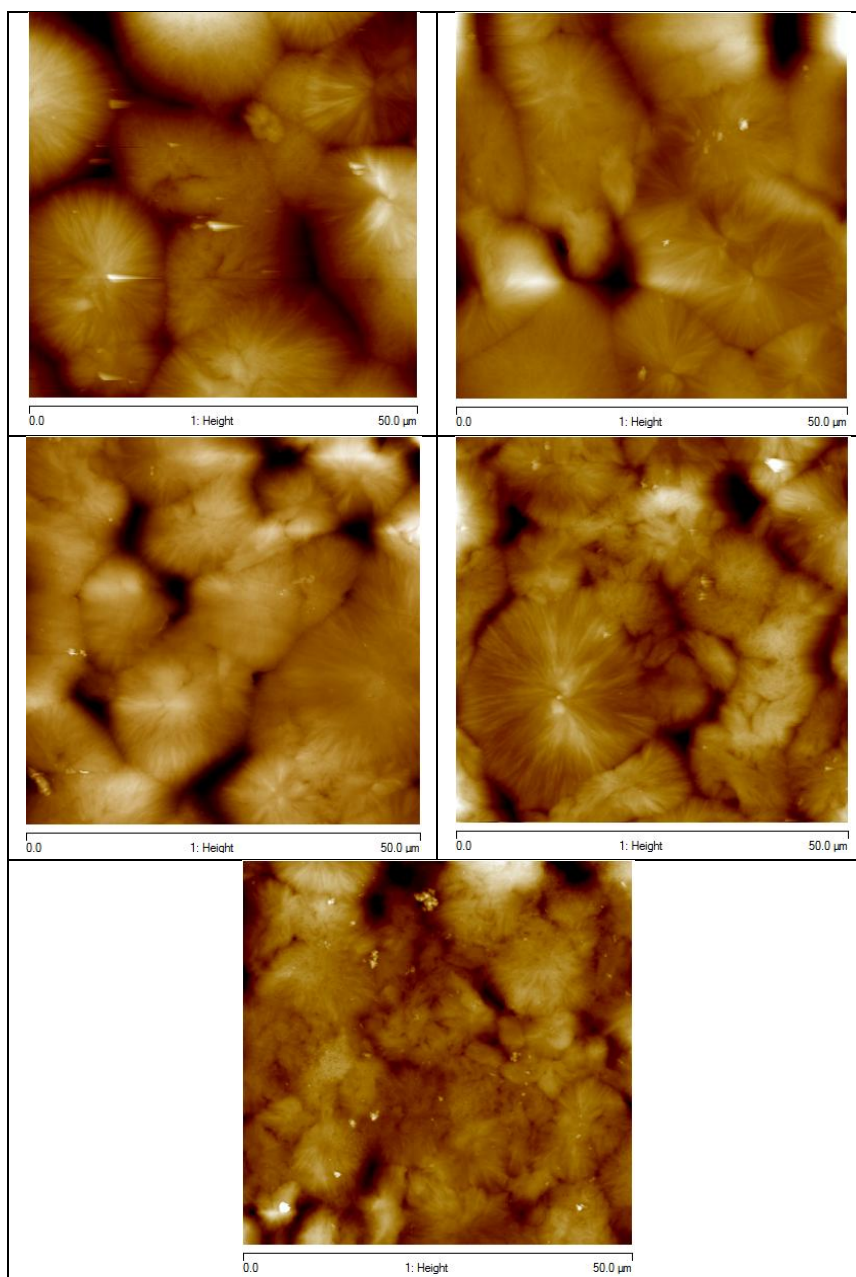


Figura VI-11.- Imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con diferentes cantidades de  $\text{BaTiO}_3$ .

## CAPÍTULO VI.

Al igual que se hizo para el caso de PVDF con diferentes cantidades de CNT se obtuvieron las distribuciones de espesores lamelares de las esferulitas encontradas en los materiales compuestos de matriz de PVDF en función de la cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  (Figura VI-12). Estos análisis se realizaron para las esferulitas de tipo A y B por ser las más importantes.

La primera observación importante es que la adición de una pequeña cantidad de partículas de  $\text{BaTiO}_3$  hace que el lamelar aumente considerablemente, mucho más que en el caso de añadir CNT (Figura VI-10). Por otro lado, el espesor lamelar sigue creciendo con el contenido de  $\text{BaTiO}_3$  al menos hasta una cantidad del 40% en peso y tiende a igualarse en ambos tipos de esferulitas A y B. Además al igual que ocurría al añadir CNT (Figura VI-8) en la Figura VI-11 se puede ver que a medida que aumenta la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$  cada vez es más difícil distinguir entre las esferulitas de tipo A con las de tipo B. Este resultado de nuevo apunta a un efecto nucleante en este caso de las partículas submicrométricas del  $\text{BaTiO}_3$  que hacen que las esferulitas se generen más rápidamente y cada vez más parecidas.

## CAPÍTULO VI.

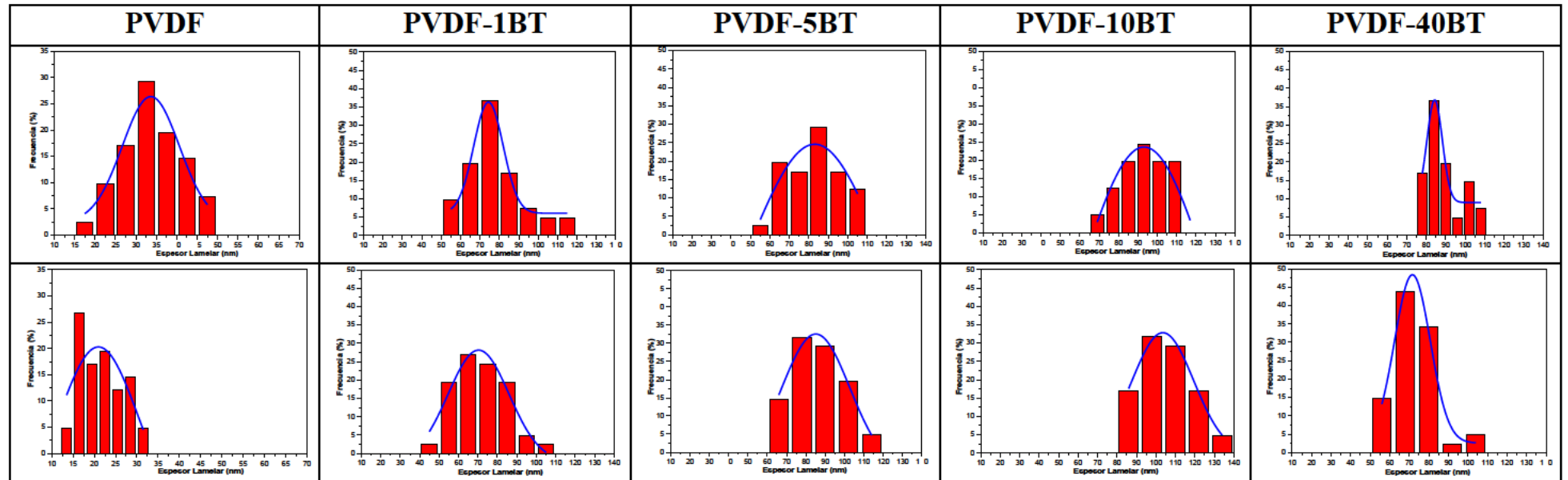


Figura VI-12.- Representaciones de distribuciones de espesores lamelares para las esferulitas de tipo A (parte superior) y B (parte inferior) de los materiales nanocompuestos con distintas cantidades de BaTiO<sub>3</sub>.

## CAPÍTULO VI.

Finalmente se realizó un estudio morfológico de materiales nanocompuestos de PVDF con una cantidad fija de  $\text{BaTiO}_3$  y cantidades variables de CNT. En la Figura VI-13 se muestran imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con un 40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$  y cantidades variables de CNT. En todos los casos se observan los tres tipos de esferulitas encontradas en el PVDF puro de tipo A, B y C aunque en distinta proporción. Lo curioso de este conjunto de materiales es que parece que el efecto nucleante ejercido por las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  se ve compensado por la presencia de CNT. Se puede observar cómo para una cantidad fija de un 40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$  la adición de una pequeña cantidad de CNT 0,1 % en peso hace que por un lado aumente el tamaño medio de las esferulitas y por otro, que sean más homogéneas en cuanto a su forma. Además, el número de esferulitas de tipo B aumenta con claridad. No obstante, a medida que sigue aumentando la cantidad de CNT el efecto vuelve a ser el mismo que cuando no había  $\text{BaTiO}_3$ , es decir, las esferulitas se van haciendo más pequeñas y las de tipo B van desapareciendo a medida que aumenta la cantidad de CNT. Finalmente, si se realiza una observación más detallada de la morfología asociada al material compuesto con un 40% en peso de  $\text{BaTiO}_3$  y un 3% de CNT parece que hay unas esferitas de unos 200nm en la superficie de los cristales de PVDF (sobre las esferulitas). Es razonable pensar que dichas esferitas sean las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  pues coinciden con las dimensiones especificadas por el fabricante. En el supuesto de que así fuera se podría concluir que la adición conjunta de diferentes tipos de partículas puede hacer que la distribución de las mismas en el interior de la matriz polimérica sea una concreta y particular. En el caso que nos ocupa, la adición de un 3% en peso de CNT parece ser lo suficiente como para ocupar la mayor parte del volumen interno del PVDF obligando a las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  a ocupar posiciones externas del material o más superficiales. En cierta manera estos resultados podrían indicar una manera muy interesante de preparar materiales a la carta con unas propiedades especiales en volumen, en este caso, conferidas por la presencia conjunta de CNT y  $\text{BaTiO}_3$ , y otras propiedades superficiales conferidas por la presencia mayoritaria en superficie de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$ .

## CAPÍTULO VI.

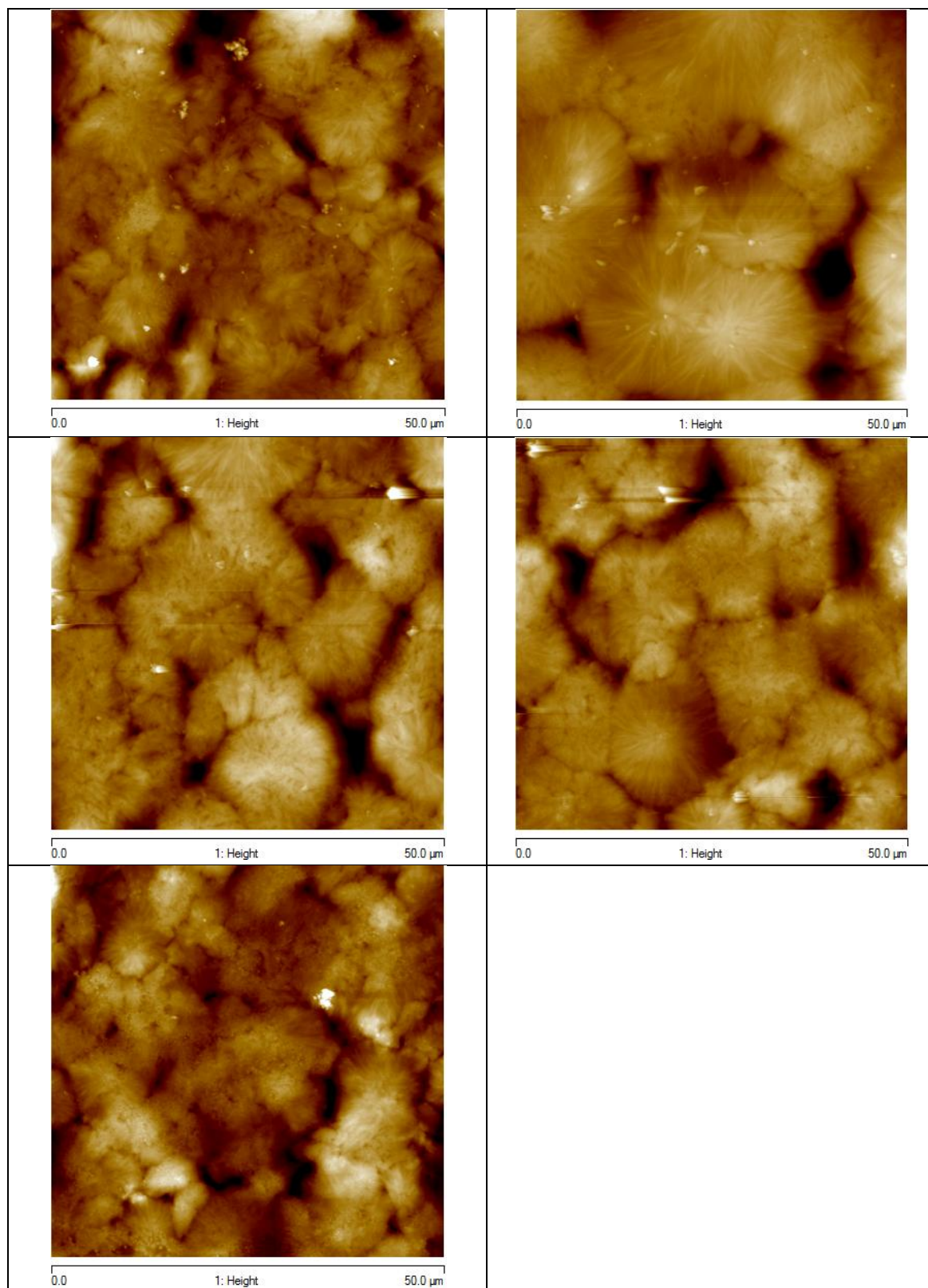


Figura VI-13.- Imágenes de AFM de alturas ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) para materiales compuestos de PVDF rellenos con un 40% de BaTiO<sub>3</sub> y cantidades variables de CNT.

## CAPÍTULO VI.

Finalmente, de nuevo, al igual que se hizo para el caso de PVDF con diferentes cantidades de CNT y diferentes cantidades de BaTiO<sub>3</sub> se obtuvieron las distribuciones de espesores lamelares de las esferulitas encontradas en los materiales compuestos de matriz de PVDF para una cantidad fija de BaTiO<sub>3</sub> (40% en peso) en función de la cantidad de CNT (Figura VI-14). Estos análisis se realizaron para las esferulitas de tipo A y B por ser las más importantes.

La primera observación importante es que la adición de una pequeña cantidad de partículas de CNT hace que el espesor lamelar aumente. Además la anchura de las distribuciones se va haciendo mayor a medida que aumenta en contenido en CNT lo que indicaría una mayor heterogeneidad en relación a los cristales de PVDF. Todos estos resultados corroboran lo predicho cuando se realizaron otros estudios de caracterización como el del comportamiento térmico estudiado por DSC (véase capítulo V)



## CAPÍTULO VI.

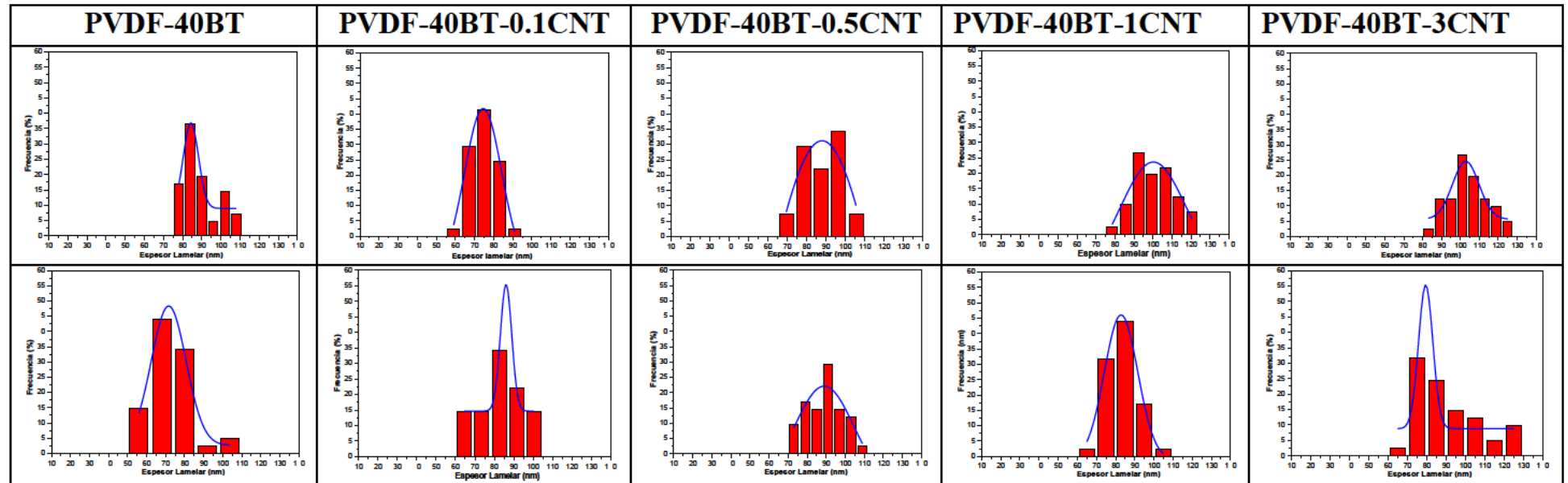


Figura VI-14.- Representaciones de distribuciones de espesores lamelares para las esferulitas de tipo A (parte superior) y B (parte inferior) de los materiales nanocompuestos para una cantidad fija de  $\text{BaTiO}_3$  (40% en peso) en función de la cantidad de CNT.

### **VI.4. Conclusiones**

Se observaron tres tipos diferentes de esferulitas cuya contribución cambio en función de la composición de los materiales compuestos. Esferulita radial abierta (ROS), esferulita esponjosa cerrada (CSS) y esferulita intermedia (IS). Se encontró que cuando el contenido de CNT aumenta, el número total de esferulitas incrementa, sus tamaños medios disminuyen y la contribución de las esferulitas ROS es mayor. Este resultado es completamente de acuerdo con un efecto nucleante ejercido por la presencia de los CNT. Por lo tanto está claro que aunque en términos generales la estructura no cambia mucho bajo la influencia de las nanopartículas, si hay cambios en la morfología del polímero, por lo tanto, esta debe ser una de las causas más importantes en el cambio de las propiedades.

## Referencias

- [1] Li,C.Y.S. y Cheng,Z.D., «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», *Wiley New Jersey*, vol. Vol. 8, pp. 1-38, 2004.
- [2] Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, y T. Inoue, «Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends», *Polymer*, vol. 51, n.º 6, pp. 1494-1500, mar. 2010.
- [3] R. Séguéla, «On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects», *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, n.º 3, pp. 235-244, mar. 2007.
- [4] H. Zhou y G. L. Wilkes, «Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology», *Polymer*, vol. 38, n.º 23, pp. 5735-5747, nov. 1997.
- [5] X. Li, Q. Du, J. Kang, y D. Tu, «Influence of microstructure on space charges of polypropylene», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, n.º 4, pp. 365-374, feb. 2002.
- [6] F. A. Sánchez, M. Redondo, y J. González-Benito, «Influence of BaTiO<sub>3</sub> submicrometric particles on the structure, morphology, and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n.º 8, p. n/a-n/a, feb. 2015.
- [7] S. C. Tjong, G. D. Liang, y S. P. Bao, «Electrical properties of low density polyethylene/ZnO nanocomposites: The effect of thermal treatments», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, n.º 2, pp. 1436-1444, oct. 2006.
- [8] X. Huang, Q. Ke, C. Kim, H. Zhong, P. Wei, G. Wang, F. Liu, y P. Jiang, «Nonisothermal crystallization behavior and nucleation of LDPE/Al nano- and microcomposites», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, n.º 7, pp. 1052-1061, jul. 2007.
- [9] D. Olmos, C. Domínguez, P. D. Castrillo, y J. Gonzalez-Benito, «Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles», *Polymer*, vol. 50, n.º 7, pp. 1732-1742, mar. 2009.
- [10] S. Jain, H. Goossens, M. van Duin, y P. Lemstra, «Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of

- polypropylene», *Honor Mem. John Hoffman*, vol. 46, n.º 20, pp. 8805-8818, sep. 2005.
- [11] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar, y A. Misra, «Studies on poly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers», *Polymer*, vol. 49, n.º 16, pp. 3486-3499, jul. 2008.
- [12] D. Olmos, F. Montero, G. González-Gaitano, y J. González-Benito, «Structure and morphology of composites based on polyvinylidene fluoride filled with BaTiO<sub>3</sub> submicrometer particles: Effect of processing and filler content», *Polym. Compos.*, vol. 34, n.º 12, pp. 2094-2104, 2013.
- [13] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics, y B. S. Hsiao, «On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites», *Polymer*, vol. 47, n.º 5, pp. 1678-1688, feb. 2006.
- [14] J. Gomes, J. S. Nunes, V. Sencadas, y S. Lanceros-Mendez, «Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)», *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, n.º 6, p. 065010, jun. 2010.
- [15] L. He, J. Sun, X. Zheng, Q. Xu, y R. Song, «Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 4, pp. 1905-1913, feb. 2011.
- [16] R. Serra-Gomez, G. Gonzalez-Gaitano, y J. Gonzalez-Benito, «Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization», *Polym. Compos.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1549-1556, sep. 2012.
- [17] J. Areizaga, , «*Polimeros*», Sintesis, vol. 7. Madrid, 2002.